



Universidad  
**Carlos III**  
de Madrid

**UNIVERSIDAD CARLOS III DE MADRID**

## **TESIS DOCTORAL**

# **DURABILIDAD Y BIODETERIORO DE MATERIALES COMPUESTOS DE MATRIZ POLIMÉRICA REFORZADOS CON FIBRAS NATURALES: EFECTO DE TRATAMIENTOS DE PLASMA**

**Autora**

**M<sup>a</sup> Belén Enciso Ramos**

**Directores**

**Dr. Miguel Ángel Martínez Casanova**

**Dra. Juana Abenojar Buendía**

**Departamento de Ciencia e Ingeniería de Materiales e Ingeniería Química**

**Leganés, Mayo 2018**



# **TESIS DOCTORAL**

## **DURABILIDAD Y BIODETERIORO DE MATERIALES COMPUESTOS DE MATRIZ POLIMÉRICA REFORZADOS CON FIBRAS NATURALES: EFECTO DE TRATAMIENTOS DE PLASMA**

Autora: M<sup>a</sup> Belén Enciso Ramos

Directores: Dr. Miguel Ángel Martínez Casanova

Dra. Juana Abenojar Buendía

Firma del Tribunal Calificador:

Firma

Presidente:

Vocal:

Secretario:

Calificación:

Leganés, Mayo 2018





*A mi familia*



## AGRADECIMIENTOS

*Cuando se escribe esta parte de la tesis, ya un pasito más cerca del final, y tras mucho tiempo de esfuerzo y dedicación, sólo queda acordarse de todas aquellas personas que han formado parte de este camino y que con su ayuda y buena disposición han contribuido, de una manera u otra, a que este trabajo llegue a su fin. Y me siento afortunada por la cantidad de personas que me han rodeado durante este tiempo y a las que tengo tanto que agradecer.*

*En primer lugar, tengo que dar las gracias a mis directores de tesis, Miguel Ángel y Juani, por acordarse de mí, hace casi cinco años, y brindarme la oportunidad de realizar esta tesis, por su confianza, apoyo y ayuda durante la realización de este trabajo y por su amistad más allá del ámbito laboral.*

*A todos los que formáis parte del Departamento de Ciencia e Ingeniería de Materiales e Ingeniería Química de la Universidad Carlos III de Madrid, y con los que en algún momento he coincidido. Gracias por vuestro compañerismo y sugerencias.*

*A todo el grupo de Comportamiento en Servicio, a los compañeros que están ahora, Mariola, Pedro, Sara, María, Susana y Gleidys, y a los que estuvieron y coincidieron conmigo al comienzo de esta andadura, Carlos, Noe y Cárol. Gracias a todos por tantos momentos buenos, por vuestras palabras de ánimo y por vuestra ayuda.*

*Al despacho I.1.A.0.1 bis, por tantos buenos ratos, tanta comida, risas, ánimo y confidencias. Al hombre del despacho, la italiana, la hija, Carmencita y la doctora, millones de gracias por todo.*

*Gracias a todos con los que más de cerca he compartido mi día a día, muchos estáis ya incluidos en otros grupos. Gracias por los cafés, en mi caso Cola cao, las comidas, la piscina, gracias por vuestra ayuda, siempre con una sonrisa y por vuestra amistad. Gracias a Tere, Vero, Nieves, siempre al pie del cañón y a las que lo estuvisteis, Lidia, Ana, Mari Jose y Paula. Gracias por hacer que ir a trabajar fuera una alegría.*

*Al Departamento de Ingeniería Mecánica de la Universidad Pontificia Comillas, por los medios proporcionados para la realización de este trabajo, por la buena disposición y la ayuda prestada, en especial a Juan Carlos del Real, Yolanda Ballesteros, Eva Paz y Fernando Pérez.*

*A la Facultad de Farmacia de la Universidad Complutense de Madrid, por su colaboración en el análisis de microorganismos de este trabajo.*

*A mis padres, no por el apoyo durante este tiempo, sino porque os lo debo todo, lo que soy y lo que tengo. Gracias. A mis hermanos, pilares fundamentales en mi vida, gracias por tantísimos buenos momentos y por ser eso, hermanos, eso lo dice todo. A mis sobris, que me alegran cada día y que han hecho que el título de tía sea uno de los más importantes de mi vida.*

*A ti Rubén, que me apoyaste y alentaste a embarcarme en esta aventura sin dudarlo ni un momento, sin preocuparte por otros temas que no fueran mi felicidad. Gracias por el día a día, por quererme y aguantarme, por el cariño, por estar a mi lado y por el esfuerzo que has hecho estos últimos meses para que esto llegara, por fin, a término. Gracias por todo. Y a mis pequeños tesoros, Guillermo e Isabel, por ser la alegría de mi vida, por enseñarme tantas cosas cada día y por vuestro amor incondicional. Os quiero.*

*Gracias a todos*



# ÍNDICE

<b>RESUMEN .....</b>	<b>iii</b>
<b>ABSTRACT .....</b>	<b>v</b>
<b>CAPÍTULO 1: Antecedentes y Objetivos .....</b>	<b>1</b>
<b>CAPÍTULO 2: Introducción .....</b>	<b>15</b>
<b>CAPÍTULO 3: Materiales y procedimiento experimental .....</b>	<b>67</b>
<b>CAPÍTULO 4: Materiales compuestos de LDPE reforzados con fibras cortas de lino y coco .....</b>	<b>101</b>
<b>CAPÍTULO 5: Materiales compuestos de matrices “bio” reforzados con tejido unidireccional de lino .....</b>	<b>153</b>
<b>CAPÍTULO 6: Biodegradación y biodeterioro .....</b>	<b>195</b>
<b>CAPÍTULO 7: Conclusiones generales .....</b>	<b>227</b>
<b>CAPÍTULO 8: Líneas de trabajo futuras .....</b>	<b>233</b>
<b>APÉNDICE .....</b>	<b>237</b>



## RESUMEN

En la presente Tesis Doctoral se han utilizado dos procesos de plasma frío, plasma de baja presión (LPP) y plasma atmosférico por antorcha (APPT), con el fin de resolver los problemas fundamentales de los materiales compuestos de matriz polimérica reforzados con fibras naturales: la débil interfase entre refuerzo y matriz producida por la mala adhesión entre fibras naturales y matrices poliméricas y el biodeterioro causado por la acción de microorganismos inherentes a las fibras naturales.

Para ello, se seleccionaron diferentes tipos de fibras naturales y diferentes matrices termoplásticas, entre las que se incluyen polímeros convencionales y biopolímeros, y se optimizaron, en primer lugar, los parámetros de cada tratamiento de plasma. Posteriormente, se evaluó el efecto de los mismos sobre las siguientes propiedades:

- Adhesión entre fibra y matriz, mediante microscopía electrónica de barrido, ensayos de pelado y ensayos de pull-out.
- Propiedades mecánicas de los materiales compuestos finales, a partir de ensayos de tracción y de flexión en tres puntos.
- Durabilidad, realizando medidas de absorción de agua y analizando la evolución de propiedades térmicas y mecánicas.
- Procesos de descomposición de los materiales, calculando la energía del proceso a partir de análisis termogravimétricos y estimando el tiempo de vida.
- Biodegradación de los materiales, mediante el ensayo “soil burial”.
- Biodeterioro causado por la presencia de microorganismos, analizando el carácter biocida de los tratamientos de plasma.

Los resultados obtenidos demuestran que la elección del tratamiento es adecuada ya que se observa una mejora en la adhesión entre fibra y matriz que, a su vez, repercute en un incremento de las propiedades mecánicas, una menor absorción de agua por parte de los materiales compuestos y una reducción considerable de los microorganismos pre-existentes en las fibras naturales.





## ABSTRACT

In the present PhD Thesis it have been used two cold plasma treatments, low pressure plasma (LPP) and atmospheric pressure plasma torch (APPT), with the aim of resolving the main problems of natural fibers reinforced polymeric composites (NFRP): the weak interface between reinforcement and matrix, due to the poor adhesion between natural fibres and polymeric matrices, and the bio-deterioration caused by the action of the microorganism innate to the natural fibers.

Different types of natural fibers and thermoplastic matrices were selected such as conventional polymers and biopolymers. First of all, parameters of each plasma treatment were optimized. Afterwards, their effect was evaluated over the following properties:

- Fibre-matrix adhesion, through scanning electron microscopy, peel-out tests and pull-out tests.
- Mechanic properties of the final composites, by tensile and three point bending tests.
- Durability, by water absorption measurements and analyzing the evolution of both thermal and mechanical properties.
- Decomposition processes of all materials by calculating the process energy through thermogravimetric analysis and estimating time to failure.
- Biodegradation of the materials by soil burial test.
- Biodeterioration caused by the presence of microorganism, by analyzing the biocide character of plasma treatments.

The obtained results show that the treatment selection is suitable due to a better adhesion between fiber and matrix, which involves mechanical properties improvement, less water absorption and a reduction on the microorganism innate to the natural fibres.



---

## **Capítulo 1:**

# **ANTECEDENTES Y OBJETIVOS**

---



## **Índice**

<b>1.1.</b>	<b>Antecedentes .....</b>	<b>5</b>
<b>1.2.</b>	<b>Objetivos y motivación de la tesis .....</b>	<b>7</b>
<b>1.3.</b>	<b>Bibliografía .....</b>	<b>10</b>



# Capítulo 1:

## ANTECEDENTES Y OBJETIVOS

### 1.1. ANTECEDENTES

Los materiales compuestos de matriz polimérica se posicionan, desde hace décadas, como una excelente alternativa frente a materiales de gran resistencia, como puedan ser los metales, pero que, debido a su elevado peso, no pueden ser empleados en determinadas aplicaciones en las que la ligereza del material juega un papel primordial, como lo es, por ejemplo, en la industria del transporte. El empleo de polímeros termoplásticos, en lugar de termoestables, como matriz de los materiales compuestos, ha ido ganando importancia debido a su capacidad de conformarse repetidas veces mediante la fusión de los mismos [1], por lo que las posibilidades de fabricación aumentan y el coste de procesado disminuye. A esto se une el carácter reciclable de muchos termoplásticos [2], como las poliolefinas, y la mejora de sus propiedades mecánicas cuando son reforzados con fibras sintéticas, principalmente fibra de vidrio y fibra de carbono [3,4]. El afán de conseguir materiales ligeros, con buenas propiedades mecánicas y que a su vez fueran respetuosos con el medio ambiente, hizo que las fibras naturales se consideraran una excelente opción como refuerzo de materiales compuestos poliméricos.

Los beneficios que aportan las fibras naturales son el bajo coste y la elevada disponibilidad, a lo que se suman unas excelentes propiedades mecánicas, baja densidad y su carácter biodegradable [5,6]. Entre las propiedades mecánicas destacan la rigidez, tenacidad y la elevada deformación que admiten. También presentan buenas propiedades térmicas y reducen las irritaciones en la piel y respiratorias que ocasionalmente pueden producir las fibras sintéticas [7]. En determinadas aplicaciones, la fibra de vidrio podría ser sustituida por fibras celulósicas de altas prestaciones, ya que las propiedades específicas en ambos casos son muy similares [8,9]. Por lo tanto, en los últimos años se han desarrollado numerosos estudios sobre las propiedades, ventajas e inconvenientes de los materiales compuestos reforzados con fibras naturales, así como sus aplicaciones [10–17].

Por otro lado, para poder ampliar el rango de aplicación de este tipo de materiales, es necesario conocer y resolver los inconvenientes que presentan. El problema principal es la débil interacción existente entre la matriz polimérica, de carácter hidrófobo, y el refuerzo de fibras

naturales, muy hidrofílicas, con una elevada tendencia a la absorción de agua, lo que da lugar a materiales con una baja resistencia frente a la humedad. Esta incompatibilidad entre fibra y matriz es la causa principal de la pobre adhesión existente entre ambas y causante, por tanto, de una transferencia de esfuerzos poco efectiva [18]. Un mal mojado de las fibras por parte del polímero, dificulta una dispersión homogénea de las fibras en la matriz [19]. Conseguir un mojado efectivo de las fibras por parte de la matriz es fundamental para conseguir una fuerte adhesión interfacial y evitar, por lo tanto, tensiones internas [20], porosidad y degradación ambiental del material compuesto final [21].

Hay que tener en cuenta también otras limitaciones como la baja resistencia al fuego y las temperaturas de procesamiento del material compuesto, ya que la mayoría de las fibras naturales se degradan por encima de los 200 o 250°C [22,23].

El otro gran problema que hay que solventar es el deterioro de estos materiales debido a la contaminación biológica. Por un lado, producida por microorganismos presentes en las propias fibras naturales y por otro, la causada por el ataque de microorganismos externos capaces de descomponer los principales componentes de las fibras naturales, celulosa, hemicelulosa y lignina [24].

La mayoría de las investigaciones se han centrado en mejorar la interfase fibra-matriz mediante tratamientos superficiales sobre las fibras naturales, tratando de reducir su carácter hidrofílico para conseguir una buena unión química con el polímero o aumentando su rugosidad superficial para favorecer el anclaje mecánico [25]. En este esfuerzo por mejorar la unión fibra matriz, se ha recurrido, principalmente, a tratamientos químicos sobre las fibras naturales, siendo los más comunes los tratamientos alcalinos, con silanos o una combinación de ambos [26–37]. En menor medida también se han utilizado sobre diferentes fibras naturales otros tratamientos químicos como agentes de acoplamiento de ácido maleico, tratamientos con permanganato, peróxidos o isocianatos, o acetilación y benzoilación, entre otros [38–40]. El empleo de tratamientos físico-químicos, como las fuentes de plasma, también ha demostrado tener un efecto positivo en la unión fibra-matriz. Los tratamientos de plasma utilizados hasta el momento son principalmente de descarga corona a presión atmosférica [41–44] o tratamientos de baja presión tanto a baja frecuencia como en el rango de la radiofrecuencia [45].

Los tratamientos de plasma son una atractiva alternativa a los tratamientos químicos, dado que son procesos rápidos, en algunos casos automatizables, secos, sin residuos tóxicos ni químicos y que sólo afectan a la superficie de los materiales sin afectar a las propiedades



intrínsecas del material [46,47]. De esta manera, es posible conseguir un material respetuoso con el medio ambiente desde la obtención de las materias primas (fibras naturales y polímeros biobasados), hasta el final de su vida útil (materiales biodegradables o reciclables) pasando por el proceso de fabricación.

El empleo de biopolímeros ha aumentado mucho en diferentes sectores para evitar el enorme incremento de deshechos plásticos y facilitar su reciclado junto con materia orgánica u obtener directamente materiales 100% biodegradables. En el caso que nos ocupa, son una buena opción como matrices de los materiales compuestos reforzados con fibras naturales y así poder obtener materiales medioambientalmente sostenibles. En esta Tesis, se han empleado dos bioplásticos diferentes, polietileno verde de baja densidad, el cual proviene de una fuente renovable pero no es biodegradable (GPE) y polibutilén succinato, de origen fósil pero 100% biodegradable (PBS).

## **1.2. OBJETIVOS Y MOTIVACIÓN DE LA TESIS**

El objetivo global de la presente Tesis Doctoral es solventar con un único tratamiento los dos principales problemas inherentes al empleo de fibras naturales como refuerzo de materiales compuestos de matriz polimérica, la débil interfase fibra-matriz y el deterioro del material debido a microorganismos presentes en las fibras. Para ello, se emplearán dos tratamientos de plasma dependiendo del tipo de fibra empleada, plasma de baja presión (LPP) en fibras cortas de lino y coco y plasma atmosférico por antorcha (APPT) sobre un tejido unidireccional de lino. Con esto, se pretende conseguir materiales compuestos respetuosos con el medio ambiente en todas las fases de su ciclo de vida, con buenas propiedades mecánicas y cuya fabricación sea lo más rápida y sencilla posible.

En el proceso para alcanzar este objetivo principal se establecieron una serie de etapas u objetivos parciales que se resumen a continuación:

- Optimizar el contenido de fibra adecuado como refuerzo de materiales compuestos, así como la longitud de la misma.
- Realizar un estudio de la influencia de la composición principal de diferentes tipos de fibras naturales en las propiedades mecánicas y en la durabilidad de los composites.

- Optimizar los parámetros de los tratamientos de plasma de modo que se obtengan los máximos beneficios sin comprometer la integridad de las fibras.
- Estudiar el efecto de los tratamientos de plasma en las propiedades finales de los materiales compuestos (mecánicas, térmicas y resistencia a la humedad) analizando las modificaciones químicas superficiales que puedan sufrir las fibras tras los tratamientos.
- Realizar una estimación del tiempo de vida de los materiales compuestos reforzados con fibras naturales a partir de sus cinéticas de reacción en el proceso de descomposición, analizando el efecto del tratamiento de plasma y del tipo de fibra.
- Estudiar el efecto del tratamiento de plasma APPT en la adhesión entre las fibras de lino y diferentes matrices poliméricas, sintéticas y biopolímeros, así como las propiedades finales de los composites y su durabilidad.
- Estudiar la biodegradabilidad de los materiales compuestos y la influencia que tiene el tipo de fibra y los tratamientos de plasma en ella.
- Analizar el efecto de los tratamientos de plasma en el biodeterioro de las fibras naturales y de los composites, debido a la presencia de microorganismos.

Ante la cantidad de variables que se pretenden abarcar en la presente Tesis, durante su desarrollo se irán seleccionando los parámetros, materiales y tratamientos que proporcionen mejores resultados para pasar a la siguiente etapa, según el esquema mostrado en la Figura 1.1.

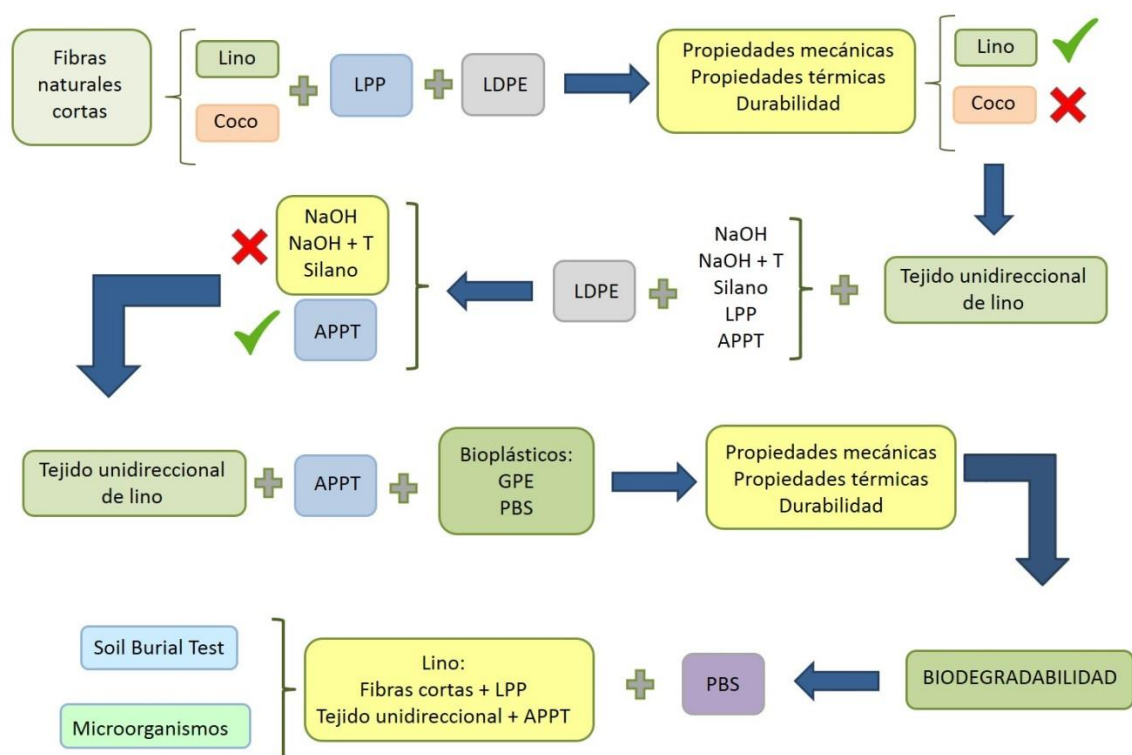


Figura 1.1: Esquema del proceso de trabajo

### 1.3. **BIBLIOGRAFÍA**

1. Offringa AR. 1996. Thermoplastic applications composites-rapid processing applications. *Compos. Part A* **27**, 329–336.
2. Peres AM, Pires RR, Oréface RL. 2016. Evaluation of the effect of reprocessing on the structure and properties of low density polyethylene/thermoplastic starch blends. *Carbohydr. Polym.* **136**, 210–215.
3. Fu S-Y, Lauke B, Mäder E, Yue C-Y, Hu X. 2000. Tensile properties of short-glass-fiber- and short-carbon-fiber-reinforced polypropylene composites. *Compos. Part A Appl. Sci. Manuf.* **31**, 1117–1125.
4. Rezaei F, Yunus R, Ibrahim NA. 2009. Effect of fiber length on thermomechanical properties of short carbon fiber reinforced polypropylene composites. *Mater. Des.* **30**, 260–263.
5. Pickering KL, Efendy MGA, Le TM. 2016. A review of recent developments in natural fibre composites and their mechanical performance. *Compos. Part A Appl. Sci. Manuf.* **83**, 98–112.
6. Herrera-Franco PJ, Valadez-Gonzalez A. 2005. A study of the mechanical properties of short natural-fiber reinforced composites. *Compos. Part B Eng.* **36**, 597–608.
7. Reddy N, Yang Y. 2005. Biofibers from agricultural byproducts for industrial applications. *Trends Biotechnol.* **23**, 22–27.
8. Sanjay MR, Arpitha GR, Yogesha B. 2015. Study on Mechanical Properties of Natural - Glass Fibre Reinforced Polymer Hybrid Composites: A Review. *Mater. Today Proc.* **2**, 2959–2967.
9. Wambua P, Ivens J, Verpoest I. 2003. Natural fibres: Can they replace glass in fibre reinforced plastics? *Compos. Sci. Technol.* **63**, 1259–1264.
10. Saheb DN, Jog JP. 1999. Natural Fiber Polymer Composites: A Review. *Adv. Polym. Technol.* **18**, 351–363.
11. Jauhari N, Mishra R, Thakur H. 2015. Natural Fibre Reinforced Composite Laminates - A Review. *Mater. Today Proc.* **2**, 2868–2877.

12. Al-Oqla FM, Sapuan SM. 2014. Natural fiber reinforced polymer composites in industrial applications: Feasibility of date palm fibers for sustainable automotive industry. *J. Clean. Prod.* **66**, 347–354.
13. Lau K tak, Hung P yan, Zhu MH, Hui D. 2018. Properties of natural fibre composites for structural engineering applications. *Compos. Part B Eng.* **136**, 222–233.
14. Ahmad F, Choi HS, Park MK. 2015. A review: Natural fiber composites selection in view of mechanical, light weight, and economic properties. *Macromol. Mater. Eng.* **300**, 10–24.
15. Gurunathan T, Mohanty S, Nayak SK. 2015. A review of the recent developments in biocomposites based on natural fibres and their application perspectives. *Compos. Part A Appl. Sci. Manuf.* **77**, 1–25.
16. Ku H, Wang H, Pattarachaiyakoo N, Trada M. 2011. A review on the tensile properties of natural fiber reinforced polymer composites. *Compos. Part B Eng.* **42**, 856–873.
17. Faruk O, Bledzki AK, Fink HP, Sain M. 2012. Biocomposites reinforced with natural fibers: 2000-2010. *Prog. Polym. Sci.* **37**, 1552–1596.
18. Azwa ZN, Yousif BF, Manalo AC, Karunasena W. 2013. A review on the degradability of polymeric composites based on natural fibres. *Mater. Des.* **47**, 424–442.
19. Le Duigou A, Davies P, Baley C. 2010. Interfacial bonding of Flax fibre/Poly(l-lactide) bio-composites. *Compos. Sci. Technol.* **70**, 231–239.
20. Felix JM, Gatenholm P. 1991. The nature of adhesion in composites of modified cellulose fibers and polypropylene. *J. Appl. Polym. Sci.* **42**, 609–620.
21. Hua L, Zadorecki P, Flodin P. 1987. Cellulose fiber-polyester composites with reduced water sensitivity (1)-chemical treatment and mechanical properties. *Polym. Compos.* **8**, 199–202.
22. Malkapuram R, Kumar V, Singh Negi Y. 2009. Recent development in natural fiber reinforced polypropylene composites. *J. Reinf. Plast. Compos.* **28**, 1169–1189.
23. Tomczak F, Sydenstricker THD, Satyanarayana KG. 2007. Studies on lignocellulosic fibers of Brazil. Part II: Morphology and properties of Brazilian coconut fibers. *Compos. Part A Appl. Sci. Manuf.* **38**, 1710–1721.

24. Lednická D, Mergaert J, Cnockaert MC, Swings J. 2000. Isolation and identification of cellulolytic bacteria involved in the degradation of natural cellulosic fibres. *Syst. Appl. Microbiol.* **23**, 292–299.
25. Bledzki AK, Reihmane S, Gassan J. 1996. Properties and modification methods for vegetable fibers for natural fiber composites. *J. Appl. Polym. Sci.* **59**, 1329–1336.
26. Huda MS, Drzal LT, Mohanty AK, Misra M. 2008. Effect of fiber surface-treatments on the properties of laminated biocomposites from poly(lactic acid) (PLA) and kenaf fibers. *Compos. Sci. Technol.* **68**, 424–432.
27. Sullins T, Pillay S, Komus A, Ning H. 2017. Hemp fiber reinforced polypropylene composites: The effects of material treatments. *Compos. Part B Eng.* **114**, 15–22.
28. Sepe R, Bollino F, Boccarusso L, Caputo F. 2018. Influence of chemical treatments on mechanical properties of hemp fiber reinforced composites. *Compos. Part B Eng.* **133**, 210–217.
29. Liu L, Yu J, Cheng L, Qu W. 2009. Mechanical properties of poly(butylene succinate) (PBS) biocomposites reinforced with surface modified jute fibre. *Compos. Part A Appl. Sci. Manuf.* **40**, 669–674.
30. Ray D, Sarkar BK, Rana AK, Bose NR. 2001. Effect of alkali treated jute fibers on composite properties. *Bull. Mater. Sci.* **24**, 129.
31. Orue A, Jauregi A, Unsuaín U, Labidi J, Eceiza A, Arbelaiz A. 2016. The effect of alkaline and silane treatments on mechanical properties and breakage of sisal fibers and poly(lactic acid)/sisal fiber composites. *Compos. Part A Appl. Sci. Manuf.* **84**, 186–195.
32. Ifuku S, Yano H. 2015. Effect of a silane coupling agent on the mechanical properties of a microfibrillated cellulose composite. *Int. J. Biol. Macromol.* **74**, 428–432.
33. Sgriecchia N, Hawley MC, Misra M. 2008. Characterization of natural fiber surfaces and natural fiber composites. *Compos. Part A Appl. Sci. Manuf.* **39**, 1632–1637.
34. Orue A, Jauregi A, Peña-Rodríguez C, Labidi J, Eceiza A, Arbelaiz A. 2015. The effect of surface modifications on sisal fiber properties and sisal/poly (lactic acid) interface adhesion. *Compos. Part B Eng.* **73**, 132–138.

35. Gonzalez A V, Cervantes-Uc JM, Olayo R, Herrera-Franco PJ. 1999. Effect of fiber surface treatment on the fiber-matrix bond strength of natural fiber reinforced composites. *Compos. Part B Eng.* **30**, 309–320.
36. Fiore V, Di Bella G, Valenza A. 2015. The effect of alkaline treatment on mechanical properties of kenaf fibers and their epoxy composites. *Compos. Part B Eng.* **68**, 14–21.
37. Xie Y, Hill CAS, Xiao Z, Militz H, Mai C. 2010. Silane coupling agents used for natural fiber/polymer composites: A review. *Compos. Part A Appl. Sci. Manuf.* **41**, 806–819.
38. Kabir MM, Wang H, Lau KT, Cardona F. 2012. Chemical treatments on plant-based natural fibre reinforced polymer composites: An overview. *Compos. Part B Eng.* **43**, 2883–2892.
39. Li X, Tabil LG, Panigrahi S. 2007. Chemical treatments of natural fiber for use in natural fiber-reinforced composites: A review. *J. Polym. Environ.* **15**, 25–33.
40. Joseph K, Thomast S, Pavithran C. 1996. Effect of chemical treatment on the tensile properties of short sisal fibre-reinforced polyethylene composites. *Polymer.* **144**, 32–3861.
41. Ragoubi M, Bienaimé D, Molina S, George B, Merlin A. 2010. Impact of corona treated hemp fibres onto mechanical properties of polypropylene composites made thereof. *Ind. Crops Prod.* **31**, 344–349.
42. Ventura H, Claramunt J, Navarro A, Rodriguez-Perez MA, Ardanuy M. 2016. Effects of wet/dry-cycling and plasma treatments on the properties of flax nonwovens intended for composite reinforcing. *Materials.* **9**, 1–18.
43. Bozaci E, Sever K, Sarikanat M, Seki Y, Demir A, Ozdogan E, Tavman I. 2013. Effects of the atmospheric plasma treatments on surface and mechanical properties of flax fiber and adhesion between fiber-matrix for composite materials. *Compos. Part B Eng.* **45**, 565–572.
44. Kafi AA, Magniez K, Fox BL. 2011. A surface-property relationship of atmospheric plasma treated jute composites. *Compos. Sci. Technol.* **71**, 1692–1698.
45. Sever K, Erden S, Gülec HA, Seki Y, Sarikanat M. 2011. Oxygen plasma treatments of jute fibers in improving the mechanical properties of jute/HDPE composites. *Mater. Chem. Phys.* **129**, 275–280.

46. Conrads H, Schmidt M. 2000. Plasma generation and plasma sources. *Plasma Sources Sci. Technol.* **9**, 441–454.
47. Braithwaite N. 2000. Introduction to Gas Discharges. *Plasma Sources Sci. Technol.* **9**, 517–527.



---

## **Capítulo 2:**

# **INTRODUCCIÓN**

---



## Índice

<b>2.1. Introducción a los materiales compuestos .....</b>	<b>19</b>
2.1.1. Tipos de refuerzo .....	20
2.1.2. Matrices .....	21
<b>2.2. Fibras naturales.....</b>	<b>22</b>
2.2.1. Introducción .....	22
2.2.2. Composición .....	24
2.2.2.1. Celulosa .....	24
2.2.2.2. Hemicelulosa .....	25
2.2.2.3. Lignina .....	26
2.2.3. Estructura .....	27
2.2.4. Clasificación de las fibras vegetales .....	28
2.2.4.1. Fibra de lino .....	28
2.2.4.2. Fibra de coco .....	29
<b>2.3. Bioplásticos .....</b>	<b>30</b>
2.3.1. Conceptos generales .....	30
2.3.2. Tipos de bioplásticos .....	33
2.3.2.1. Bioplásticos procedentes total o parcialmente de fuentes renovables.....	33
2.3.2.2. Bioplásticos sintetizados por vía biotecnológica.....	35
2.3.2.3. Polímeros biodegradables sintéticos .....	36
2.3.2.4. Polímeros no biodegradables de origen renovable .....	36
2.3.3. Mercado .....	37
<b>2.4. Tratamientos superficiales sobre fibras naturales .....</b>	<b>40</b>
2.4.1. Tratamientos químicos.....	41
2.4.1.1. Tratamientos alcalinos .....	41
2.4.1.2. Tratamientos con silanos .....	42
2.4.1.3. Agentes de acoplamiento de anhídrido maléico .....	43
2.4.1.4. Permanganatos .....	43
2.4.1.5. Peróxidos.....	43
2.4.1.6. Isocianatos .....	44
2.4.1.7. Acetilación.....	44

2.4.1.8. Benzoilación .....	45
2.4.1.9. Otros tratamientos químicos .....	45
2.4.2. Tratamientos físicos .....	45
2.4.2.1. Tratamientos mecánicos .....	45
2.4.2.2. Tratamientos térmicos .....	45
2.4.2.3. Explosión de vapor .....	46
2.4.3. Tratamientos físico-químicos .....	46
2.4.3.1. Tratamientos superficiales con fuentes de plasma .....	46
<b>2.5. Biodegradación y biodeterioro de fibras naturales .....</b>	<b>49</b>
2.5.1. Conceptos generales .....	49
2.5.1.1. Mecanismos microbianos de biodeterioro .....	50
2.5.1.2. Mecanismos de atracción de microorganismos a los materiales .....	51
2.5.1.3. Biofilm .....	51
2.5.2. Contenido biológico de las fibras naturales .....	52
<b>2.6. Bibliografía .....</b>	<b>54</b>

# Capítulo 2:

## INTRODUCCIÓN

### 2.1. INTRODUCCIÓN A LOS MATERIALES COMPUESTOS

La mayoría de las aplicaciones actuales requieren materiales con una combinación de propiedades que difícilmente se puede alcanzar si únicamente se recurre a los materiales tradicionales, ya sean metales, cerámicos o polímeros. Esta necesidad encontró su solución en los materiales compuestos, de manera que mediante la unión de dos o más materiales de diferente naturaleza se consigue un nuevo material cuyo conjunto de prestaciones a nivel macroscópico sea superior al de sus componentes por separado. Se trata, por tanto, de un material multifase que conserva una proporción significativa de las propiedades de las fases constituyentes de manera que presente la mejor combinación posible.

Los materiales compuestos constan de una o varias fases dispersas, denominadas refuerzos, distribuidas en el seno de una fase continua denominada matriz. La función principal de la matriz es mantener la unión adecuada del material y favorecer una buena transmisión de esfuerzos desde la matriz al refuerzo del material. Esta transmisión de esfuerzos depende principalmente de la calidad de la interfase o zona de contacto entre refuerzo y matriz [1].

A la hora de diseñar un material compuesto es fundamental tener en cuenta la naturaleza y propiedades tanto de la matriz como del refuerzo, la geometría, tamaño, orientación, concentración y disposición del refuerzo en la matriz y la unión en la interfase de ambos constituyentes.

El mercado y el desarrollo de nuevos materiales compuestos están en continua expansión centrando sus principales aplicaciones en el sector aeronáutico y aeroespacial [2], la industria del transporte en general, el sector energético y la construcción. Otros sectores de destino de los materiales compuestos son la industria del deporte u ocio, envasado, medioambiente y reciclaje y tecnologías de la información.

Una de las principales mejoras que se pueden obtener con este tipo de materiales es la capacidad de conseguir materiales más ligeros con buenas prestaciones mecánicas. Este objetivo se puede alcanzar mediante la combinación de matrices poliméricas reforzadas con diferentes tipos de fibras, ya sean sintéticas o naturales, como las empleadas en este trabajo. Si a su vez, se consigue que el impacto medioambiental se reduzca a través del empleo de materiales reciclables o biodegradables, el resultado es un material de elevadas prestaciones respetuoso con el medio ambiente.

Una clasificación globalmente utilizada de los materiales compuestos es la que se centra en el tipo de refuerzo, aunque también se pueden diferenciar atendiendo a la naturaleza de la matriz.

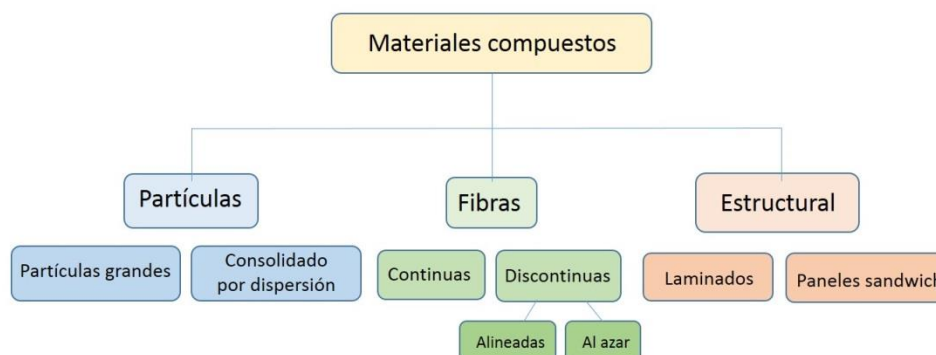


Figura 2.1: Clasificación de los materiales compuestos

### 2.1.1. TIPOS DE REFUERZO

Tal y como se muestra en la Figura 2.1, los principales tipos de refuerzos que se suelen emplear en los materiales compuestos se dividen en partículas, de diferentes tamaños (micro, nano, etc.), fibras, sintéticas (fibras de vidrio o de carbono) o naturales (lino, yute, cáñamo, etc.) y refuerzos de carácter estructural, empleando por ejemplo tejidos con las fibras orientadas en distintas direcciones.

Los composites reforzados con partículas se subdividen a su vez en reforzados con partículas grandes y materiales consolidados por dispersión. La principal diferencia entre ambos radica en el nivel de interacción matriz-partícula. Las interacciones entre matriz y partículas grandes no se pueden describir a nivel atómico o molecular, sino mediante la mecánica continua al transferir a las partículas parte de la carga que soporta el material. Las partículas de los materiales consolidados por dispersión son, por lo general, mucho más pequeñas. En este caso es la matriz la que soporta casi la totalidad de la carga y las partículas actúan como inhibidoras del desplazamiento de dislocaciones, en el caso de materiales metálicos, aumentando así, el límite elástico, la resistencia a tracción y la dureza [3].

Desde un punto de vista tecnológico, los materiales compuestos con fases dispersas en forma de fibras son uno de los grupos más importantes. Este tipo de refuerzo aúna elevada resistencia y rigidez con una baja densidad. Las fibras pueden ser largas o cortas, orientadas, tejidas o dispuestas al azar y fibras sintéticas (vidrio, carbono, aramida) o naturales

(principalmente vegetales) [4]. Estas últimas son las que se han empleado en esta Tesis y de las que se hará una descripción más adelante.

Por último, los materiales laminados o tipo sándwich son los más empleados cuando los requisitos estructurales son muy exigentes. Los materiales laminados están formados por láminas o paneles con una dirección preferente las cuales se apilan y se unen entre si modificando la orientación de esa dirección preferente para obtener un material compuesto con elevada resistencia en varias direcciones del plano bidimensional. Las estructuras tipo sándwich están formados por dos láminas externas fuertes separadas por una o varias capas de material menos denso de baja rigidez y baja resistencia. La mayor parte de la carga es absorbida por las capas externas mientras que la función del núcleo consiste en resistir la deformación perpendicular al plano de las caras externas y contribuir en la resistencia a cizalla a lo largo de los planos perpendiculares a las caras externas.

### **2.1.2. MATRICES**

En cuanto a los tipos de matrices que se pueden emplear se encuentran materiales compuestos de matriz metálica, cerámica o polimérica.

La mayoría de los materiales compuestos de uso industrial se basan en matrices poliméricas (PMC's). En ellos es, además, en los que las mejoras debidas a la introducción de un refuerzo son más pronunciadas.

Los polímeros son muy empleados como matriz de materiales compuestos debido a su facilidad de procesamiento, baja densidad y buenas propiedades dieléctricas. De los tres tipos de polímeros existentes (termoplásticos, termoestables y elastómeros) lo más empleados como matrices de materiales compuestos son los termoestables, principalmente resinas epoxi y poliésteres y los termoplásticos, donde la variedad de matrices es mayor, destacando el empleo de poliolefinas, las cuales se han empleado en este trabajo.

En los materiales compuestos de matriz polimérica también se pueden usar partículas como refuerzo, tanto de tamaño micro como nano-métricas. El tipo de partículas empleadas dependerá de la propiedad que se quiera cambiar. En ambos casos hay que tener en cuenta el proceso de mezclado y la estabilidad de la suspensión conseguida fundamentalmente con los refuerzos nano-métricos, ya que la presencia de aglomerados disminuye considerablemente cualquier propiedad.

Dentro de la gran familia de los polímeros podemos encontrar los biopolímeros, denominados así aquellos polímeros que o bien son biodegradables o bien proceden de recursos renovables en lugar de la industria petroquímica. Este tipo de materiales han sido empleados también en el desarrollo de esta Tesis y cuyos conceptos generales, formulaciones y aplicaciones se describirán en este capítulo.

## **2.2. FIBRAS NATURALES**

### **2.2.1. INTRODUCCIÓN**

El empleo de fibras naturales derivadas de las plantas como refuerzo de estructuras formadas por distintos materiales se ha llevado a cabo con éxito por múltiples civilizaciones a lo largo de la historia para mejorar la resistencia, rigidez y resistencia al impacto de determinados materiales. Sin embargo, desde hace tres décadas ha resurgido este interés en las fibras naturales centrándose su aplicación en el refuerzo de materiales compuestos de matriz polimérica.

Los principales factores que han desencadenado recientemente el interés en este tipo de materiales son reducir la cantidad de materiales basados en la industria petroquímica, impulsar las economías rurales y ser más respetuosos con el medio ambiente a la hora de gestionar los residuos generados al final de la vida en servicio de los materiales. Su elevada disponibilidad, bajo coste, buenas propiedades mecánicas y baja densidad complementan sus prestaciones para posicionarse como alternativa a las fibras sintéticas de carbono o vidrio. Sin embargo, comparando unas y otras, hay que destacar ciertas dificultades que entraña el empleo de las fibras naturales que de manera general tienen que ver con su carácter heterogéneo. Desde el punto de vista de la geometría, las fibras naturales no son monofilamentos cilíndricos uniformes como las fibras de vidrio o de carbono, sino madejas aleatorias de fibras simples con huecos y defectos que dan lugar a secciones transversales irregulares [5]. Desde un enfoque químico, a lo largo de una misma fibra la energía superficial varía, y por lo tanto sus posibles puntos de unión con la matriz, debido a la naturaleza de los polímeros que constituyen las fibras naturales.

De manera general, y al margen de la enorme variabilidad de las fibras naturales, el mayor problema reside en la débil unión existente entre las fibras naturales y las matrices poliméricas, lo que repercute en una mala transmisión de esfuerzos y una mayor absorción de humedad por parte del material compuesto, provocando la pérdida de propiedades [6]. La baja



temperatura que admiten durante el procesado es otro factor a tener en cuenta durante el diseño de materiales compuestos reforzados con fibras naturales [7].

Sin embargo, los materiales compuestos reforzados con fibras naturales tienen ya su hueco en diferentes sectores de la industria en diversas aplicaciones, como en la construcción, fabricación de carcasas de equipos, tuberías de gran diámetro o el sector del embalaje [8,9]. Pero el sector donde han tenido su mayor acogida y aceptación es en el sector automovilístico.

La reducción de peso en el sector del automóvil, al igual que en toda la industria del transporte, es un factor crucial a la hora de seleccionar los materiales ya que un aligeramiento en el peso total del vehículo se traduce en un consumo menor de combustible y por tanto menos emisiones de CO<sub>2</sub> a la atmósfera y menos contaminación. Por otro lado los cambios de normativa han acelerado el proceso de utilización de estos materiales naturales. Cada año, al final de la vida útil de los vehículos, se generan entre 7 y 8 millones de toneladas de desechos que deben ser gestionados de manera adecuada. Por este motivo, la Directiva Europea 2000/53/EC establece, desde 2015, que el 85% de los materiales empleados en la fabricación del vehículo deberán ser reciclables o reutilizables [10]. En ciertos países asiáticos, como Japón la exigencia varía desde un 88 hasta un 95%. Por este motivo, y con el fin de utilizar materiales lo más respetuosos posibles con el medio ambiente, muchos fabricantes de automóviles ya han introducido estos materiales en paneles de puertas, respaldos de asientos, bandejas de maletero, tableros y otros componentes del interior del vehículo [11]. El empleo de estos materiales en componentes exteriores requiere una calidad de superficie muy alta y mayores prestaciones estructurales por lo que es necesario homogeneizar las propiedades de las fibras, tener control sobre el grado de polimerización y cristalización, evaluar la adhesión entre las fibras y la matriz o evaluar las propiedades de absorción de humedad o resistencia a llama.

La fibra de vidrio, muy empleada en este sector, empieza a ser reemplaza por las fibras naturales debido a su elevada densidad, (en torno a un 40% más que la mayoría de fibras naturales), la dificultad de mecanizado, sus pobres propiedades de reciclado y el riesgo para la salud que entraña. Desde un punto de vista de consumo energético a la hora de fabricar tejidos de fibra de vidrio o de fibra de lino, por ejemplo, la diferencia es notable. El consumo energético de esta última (9.55 MJ/kg) representa el 17% del consumo total necesario para fabricar la fibra de vidrio (54.7 MJ/kg), incluyendo, el cultivo, cosecha y extracción de las fibras [12].

Por lo tanto, la fabricación de composites reforzados con fibras naturales para la industria automovilística sigue creciendo año a año y el estudio de sus propiedades, mejoras y posibles aplicaciones centran multitud de investigaciones [13–15].

### 2.2.2. COMPOSICIÓN

Las propiedades físicas de las fibras vegetales difieren mucho de unas fibras a otras ya que dependen principalmente de su composición y estructura así como de la edad de la planta, la zona de extracción, condiciones de crecimiento y procesos de digestión [16].

Las fibras naturales vegetales son estructuras lignocelulósicas compuestas principalmente por celulosa, hemicelulosa y lignina, y en menor medida pueden contener pectinas, proteínas, ceras, taninos, cenizas o sales inorgánicas. De manera general, se puede afirmar que la celulosa juega el papel más importante en cuanto a propiedades de las fibras se refiere y determina el comportamiento mecánico cuando las fibras actúan como refuerzo en materiales compuestos [5]. Por el contrario, un mayor contenido en componentes no celulósicos tiende a reducir la resistencia y el módulo de las fibras, provocando la disminución de las propiedades de los composites reforzados con fibras naturales.

#### 2.2.2.1. Celulosa

La celulosa es el biopolímero más abundante de la tierra. Se trata de un polímero lineal e hidrofílico formado por cadenas lineales de D-glucopiranosas unidos entre sí por enlaces glucosídicos  $\beta$ - (1-4) [17,18]. En la Figura 2.2 se puede ver su estructura.

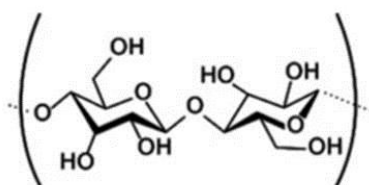


Figura 2.2: Estructura molecular de la celulosa [5]

Su naturaleza hidrofílica proviene de la gran cantidad de grupos hidroxilo que están unidos a los anillos de piranosas. La existencia de estos grupos OH hace que existan gran cantidad de enlaces de hidrógeno, debido a los cuales, y a las fuerzas de Van der Waals, parte de las moléculas de celulosa son capaces de alinearse entre sí, altamente ordenadas, dando lugar a la

formación de zonas cristalinas. Las moléculas menos ordenadas constituyen las zonas amorfas del polímero.

La estructura supramolecular de la celulosa es la que determina sus propiedades físicas y químicas. El factor decisivo en este aspecto es el grado de polimerización de la celulosa, que varía dependiendo del tipo de fibra natural, teniendo un valor en la fibra de ramio de 6500 unidades repetitivas y de 8000 en la fibra de lino [16].

Existen varios tipos de celulosa cuyas diferencias radican en su estructura cristalina. La celulosa existente en la naturaleza, celulosa I, presenta dos variantes, celulosa  $I_\alpha$  y  $I_\beta$  [19]. La celulosa  $I_\alpha$  únicamente se ha encontrado en algunas algas verdes, mientras que la celulosa  $I_\beta$  está presente en todas las especies de plantas. Esta última cristaliza en estructuras monoclinicas esfenódicas con dos cadenas dispuestas de forma paralela [20]. La celulosa I puede ser transformada en celulosa II, celulosa III o celulosa IV mediante diferentes tratamientos químicos o térmicos. La celulosa II es también una estructura monoclinica, pero a diferencia de la celulosa I, sus dos cadenas son antiparalelas. La celulosa II es más estable térmicamente que la celulosa I [21], sin embargo, la celulosa I presenta mejores propiedades mecánicas.

#### 2.2.2.2. Hemicelulosa

La función principal de la hemicelulosa es su interacción con la celulosa y con la lignina para proporcionar rigidez a la pared celular. Son más difíciles de clasificar que las celulosas y en general el término hemicelulosa designa un grupo de polisacáridos amorfos como pueden ser los monómeros de xilosa, glucosa, galactosa, arabinosa, manosa entre otros mostrados en la Figura 2.3. La hemicelulosa es un copolímero que contiene varias unidades de azúcar distintas, a diferencia de la celulosa que contiene solo 1,4- $\beta$ -D-glucopiranosas. El grado de polimerización es inferior al de la celulosa y está comprendido entre 500 y 3000 unidades repetitivas mientras que en la celulosa varía de 6000 hasta 15000. Se trata de un polímero ramificado puramente amorfo con poca resistencia si se compara con la celulosa lineal semicristalina. Su estructura varía según el tipo de planta, es altamente hidrofílica y soluble en soluciones alcalinas [22].

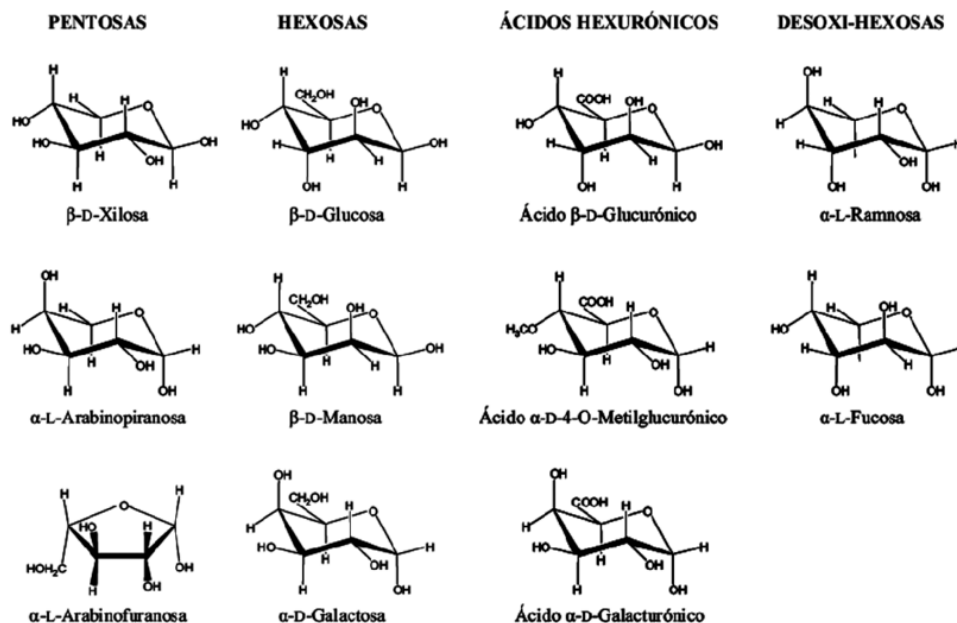


Figura 2.3: Posibles monómeros de hemicelulosas [5]

#### 2.2.2.3. Lignina

La lignina es un polímero entrecruzado y desordenado encargado de proporcionar rigidez a las plantas. Se trata de un polímero fenólico amorfo que presenta constituyentes aromáticos y alifáticos formados por unidades de fenil-propano (Figura 2.4).

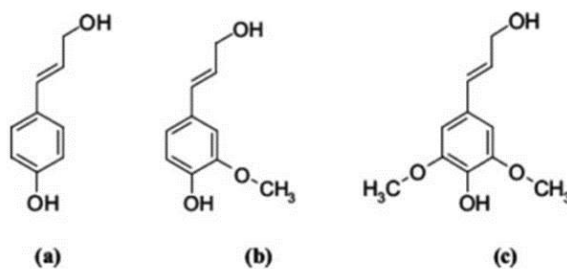


Figura 2.4: Monómeros fenólicos: a) alcohol cumarílico (estructura H), b) alcohol coniferílico (estructura G), c) alcohol sinapílico (estructura S) [5]

Durante la biosíntesis de las paredes celulares de las plantas, la lignina se desenrolla entre las fibras de los polisacáridos (celulosa y hemicelulosa), manteniéndolos unidos. Este proceso se conoce con el nombre de lignificación y provoca el endurecimiento de las paredes celulares. A medida que la planta madura la lignina se vuelve más rígida [23].

### 2.2.3. ESTRUCTURA

Las fibras naturales, por sí solas, pueden ser consideradas como un material compuesto. Las fibrillas de la celulosa actuarían como refuerzo mientras que la hemicelulosa, lignina, pectina y otros componentes amorfos constituirían la matriz que sujeta y mantiene unidas las fibrillas.

En una fibra elemental existen diferentes capas claramente diferenciadas como se puede ver en la Figura 2.5, el lumen, en la parte más interna, la pared secundaria (S1, S2 y S3) y la pared primaria o capa exterior [24].

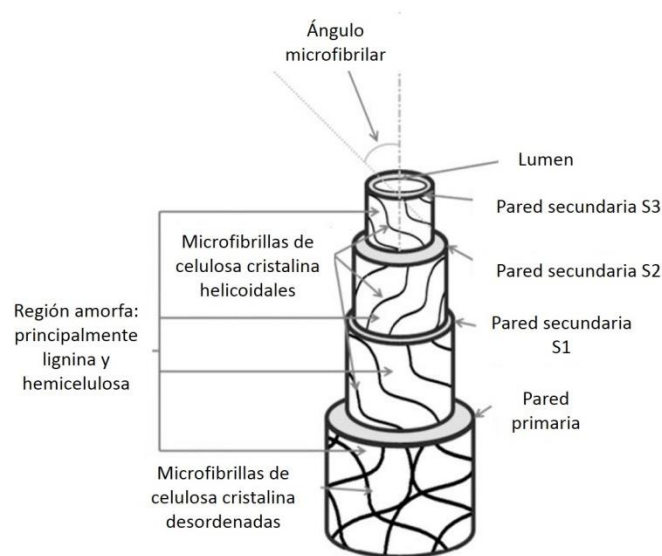


Figura 2.5: Esquema de la pared celular de una fibra elemental [5]

La pared primaria es la primera capa depositada durante el crecimiento celular. Contiene hemicelulosas y celulosa y rodea a la pared secundaria [25]. La pared secundaria está formada principalmente por microfibrillas de celulosa helicoidalmente dispuestas. Estas microfibrillas están compuestas por 30-100 moléculas de celulosa, con un diámetro de en torno a 10-30 nm y son las encargadas de proporcionar a la fibra su resistencia mecánica. La capa S2 es más gruesa que las otras dos capas de la pared secundaria, S1 y S3, y aporta aproximadamente el 70% de la rigidez de la fibra. El ángulo microfibrilar es el existente entre el eje de la fibra y la microfibrilla y depende de cada tipo de planta. Tanto este ángulo como la capa S2 desempeñan un papel muy importante en las propiedades de la fibra, siendo un ángulo menor el que confiere a la fibra una mayor resistencia y rigidez [26]. La capa externa (laminilla media), está constituida por pectina y lignina que mantienen unidos los

haces de fibras, proporcionando la estructura final de la fibra vegetal. La existencia de pectina y lignina en estos haces de fibras, reduce las propiedades mecánicas de las mismas lo que puede repercutir también en el contacto interfacial entre las fibras y las matrices de los materiales compuestos.

#### **2.2.4. CLASIFICACIÓN DE LAS FIBRAS VEGETALES**

Como ya se ha comentado existen multitud de factores que afectan a las propiedades de las fibras vegetales, desde su composición y geometría hasta la estructura celular de las mismas. Sin embargo, no son los únicos factores a considerar, ya que la fuente de extracción de la fibra, el tamaño, edad y madurez de la planta o el proceso de extracción de las mismas también tienen influencia en las propiedades físicas. Estos aspectos son muy difíciles de controlar y el análisis y estudio de las cosechas y extracción de las fibras se convierte en la clave para mejorar la productividad y la calidad de las fibras.

Atendiendo a la fuente de extracción de las fibras se puede realizar una clasificación de las mismas. Así, del liber de la planta, las principales fibras que se extraen son el lino, cáñamo, ortiga, yute, kenaf y ramio. De las hojas también se extraen multitud de tipos de fibras, que al igual que las anteriores pueden ser empleadas como refuerzo de materiales compuestos aportando mejoras significativas. En este grupo destaca el sisal, piña, palmera datilera o banana. Otras fibras se extraen del fruto de la planta como es el caso de la palmera aceitera o el coco y otras provienen de la cápsula protectora de las semillas como es el caso del algodón.

En esta tesis se han utilizado fibras de lino y fibras de coco. Sus principales características se describen a continuación.

##### **2.2.4.1. Fibra de lino**

Las fibras de lino se obtienen a partir de la planta de lino que es cultivada principalmente en zonas de Europa occidental donde la temperatura diaria no supera los 30 °C. El ciclo de vida de una planta de lino oscila entre los 90 y los 125 días y la altura de su tallo es de 80 cm aproximadamente [27], del cual el 75% de su longitud se puede utilizar para producir fibras. Se extraen del liber contenido en el tallo de la planta tras un proceso largo de cultivo y enriado. La siembra se suele realizar a finales de marzo para que a principios de junio tenga lugar la floración. Cuando la planta ya es madura, en torno a un mes después de la floración, los tallos son arrancados del suelo y depositados en el campo en forma de hileras para que comience el

proceso conocido como enriado [28], previo a la cosecha y al corte de las fibras. Durante este proceso, los tallos del lino son colonizados por hongos debido a la acción combinada de humedad y temperatura, lo que modifica su composición y estructura [29]. El proceso de enriado puede durar de 3 a 6 semanas dependiendo de la climatología (humedad y temperatura) y de la cantidad de hileras de paja por unidad de superficie. Es un proceso altamente dependiente del clima por lo que es muy difícil de controlar, siendo por otro lado, decisivo en la calidad de las superficie de las fibras, en su composición y estructura y por lo tanto en las propiedades finales de las fibras [30,31].

El contenido de celulosa de las fibras de lino oscila entre un 70 y un 80%, siendo su componente mayoritario y la que le confiere a las fibras su elevada resistencia [5]. El contenido de hemicelulosas está comprendido entre un 18.6 y un 20.6 % y el de lignina en torno a un 3% [7,32,33]. El diámetro de las fibras de lino oscila entre 12 y 90  $\mu\text{m}$  [34,35] y sus principales propiedades mecánicas se recogen en la Tabla 2.1 [36–38].

**Tabla 2.1: Propiedades mecánicas de la fibra de lino**

Fibra	Densidad ( $\text{g/cm}^3$ )	Resistencia (MPa)	Módulo (GPa)	Elongación a rotura (%)
<b>Lino</b>	1.50-1.54	450-1500	27.6-38.0	1.5-3.2

#### 2.2.4.2. Fibra de coco

La fibra de coco es una fibra que se extrae del fruto de la planta, concretamente se encuentra entre una capa interior dura y la capa más externa de los cocos. Crecen en regiones tropicales y subtropicales y existen dos tipos de fibra. La primera es de color blanco y se obtiene a partir de cosechas en los que no se deja madurar al fruto. El otro tipo de fibra, más gruesa y marrón, es obtenido a partir del coco maduro. Esta última, es la utilizada en este trabajo. Entre los dos tipos de fibras, se calcula que la producción mundial de fibra de coco es aproximadamente de 250000 Tm [39]. Como refuerzo de materiales compuestos, es considerada una fibra más pobre que el lino o el yute debido a su baja resistencia y módulo, sin embargo, su baja densidad, inferior a la de las fibras antes citadas, baja conductividad térmica y que admite una elevada deformación, ha suscitado cierto interés [40–43].

La composición principal de la fibra de coco también difiere sustancialmente respecto a la fibra de lino, teniendo muy poco contenido en celulosa (32-47%), lo que repercute en su baja

resistencia, teniendo prácticamente la misma cantidad de lignina que de celulosa (31-45%). La cantidad de hemicelulosas varía entre 0.3 y 20% [37,44].

El diámetro de las fibras de coco puede variar entre 40 y 450  $\mu\text{m}$ , muy superior a la fibra de lino. Sus principales propiedades mecánicas se resumen en la Tabla 2.2 [45,46].

**Tabla 2.2: Propiedades mecánicas de la fibra de coco**

Fibra	Densidad ( $\text{g/cm}^3$ )	Resistencia (MPa)	Módulo (GPa)	Elongación a rotura (%)
<b>Coco</b>	1.15-1.45	106-175	1.3-6.0	15.0-59.9

## 2.3. BIOPLÁSTICOS

### 2.3.1. CONCEPTOS GENERALES

Los bioplásticos, también llamados biopolímeros, surgen como solución a la escasez y, por consiguiente, al cada vez más alto precio del petróleo. Las nuevas regulaciones medioambientales y la conciencia generalizada del respeto por el medio ambiente, promueven el desarrollo de nuevos materiales y productos considerando todo el ciclo de vida útil del mismo, desde su obtención, fabricación, distribución, vida en servicio y fin de vida. De esta manera se puede conseguir un mayor grado de independencia con respecto a los combustibles fósiles y una mejor gestión de residuos al final de la vida útil de cada producto [47]. Constituyen, por tanto, un campos de interés creciente en diferentes sectores de la industria como el envasado y embalaje, automoción, alimentación, textil, etc. En cada uno de ellos será indispensable definir la tipología más adecuada teniendo en cuenta la aplicación particular para la cual son destinados.

El termino bioplástico es un término genérico que hace referencia a una familia de materiales sostenibles, medioambientalmente hablando, pero que no especifica ninguna propiedad referente al origen de las materias primas, ni al fin de vida del material. Así, dentro de esta terminología, se pueden encontrar tres tipos distintos de bioplásticos. En la Figura 2.6 se muestra un esquema de los diferentes tipos de bioplásticos que se pueden encontrar atendiendo a su origen y al carácter biodegradable de cada uno de ellos.



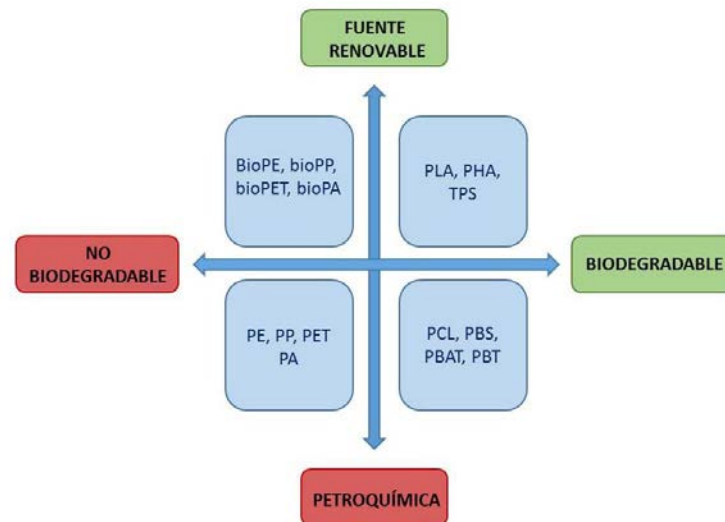


Figura 2.6: Tipos de bioplásticos

En el primer cuadrante abajo de la Figura 2.6 se encuentran los plásticos o polímeros convencionales, los cuales no son biodegradables y proceden de la industria petroquímica por lo que no se pueden clasificar como bioplásticos. Justo encima, se pueden encontrar los plásticos cuyo origen proviene de una fuente renovable, también llamados plásticos biobasados, donde se sitúan materiales como el PE verde, utilizado en esta tesis y cuyo origen es la caña de azúcar. Estos materiales no son biodegradables. A la derecha de los plásticos convencionales aparece otro grupo de bioplásticos de origen fósil pero que sí son biodegradables, como el polibutilén succinato (PBS) y por último los bioplásticos que cumplen con ambos requisitos, proceden de fuentes renovables y son biodegradables [48]. En este último grupo destaca el ácido poliláctico (PLA), objeto de estudio en numerosas investigaciones [49–54].

Como es obvio, este último grupo son los materiales más respetuosos con el medio ambiente, sin embargo, los otros dos pueden cumplir con el objetivo “verde” dependiendo de su uso. En aquellas aplicaciones en las que el ciclo de vida del producto sea muy corto, y por lo tanto se genere mucho desperdicio, es más importante que el material sea biodegradable que el origen del mismo. Por el contrario, si la vida en servicio de un producto es muy larga y por lo tanto la generación de desechos es muy pequeña, los polímeros biobasados no biodegradables son una buena alternativa, teniendo en cuenta, además, el carácter reciclable de la mayoría de ellos.

La Asociación Europea de Bioplásticos clasifica los bioplásticos en, únicamente, dos grupos [55]. En primer lugar los que proceden de recursos renovables o biomasa, que no tienen

que ser necesariamente biodegradables o compostables y en segundo lugar, aquellos que siendo biodegradables, pueden ser obtenidos a partir de la industria del petróleo o mediante procesos bioquímicos. Este último grupo ha de cumplir con la normativa establecida en términos de biodegradabilidad y compostabilidad a nivel europeo, EN 13432 [56], EN 14995 [57], ISO 17088 [58] o a nivel internacional, ASTM D-6400 [59].

Todos los polímeros naturales basados en la química del carbono, como puede ser la lignina, la celulosa o el almidón, son biodegradables y de origen renovable, sin embargo hay que considerar que en multitud de ocasiones pueden perder su biodegradabilidad debido a modificaciones químicas como la polimerización. Del mismo modo, no siempre es posible fabricar bioplásticos 100% biobasados, ya que para su procesabilidad pueden requerir determinados aditivos de origen sintético [60].

Otros autores clasifican a los bioplásticos en tres grupos [61]. El primero, englobaría tanto aquellos bioplásticos cuyos monómeros se han obtenido a partir de biomasa, como la celulosa o el almidón, como aquellos cuyos monómeros proceden de la fermentación de recursos renovables aunque el proceso de polimerización se realice por vía química, como puede ser el caso del PLA. En el segundo grupo se encuentran los bioplásticos sintetizados por vía biotecnológica, tanto aquellos en los que solo la síntesis de los monómeros es biotecnológica y la polimerización es mediante vía química, como aquellos cuya síntesis integral es biotecnológica, fundamentalmente por fermentación microbiana, como los polihidroxialcanoatos (PHA). Y por último, los bioplásticos que son biodegradables, cuyos monómeros se obtienen a partir de recursos fósiles. En este grupo destacan por ejemplo, los poliésteres alifáticos y alifáticos-aromáticos.

En la Figura 2.7 se muestran los diferentes tipos de bioplásticos biodegradables clasificados según su origen, indicándose los ejemplos más relevantes de cada tipo [62].

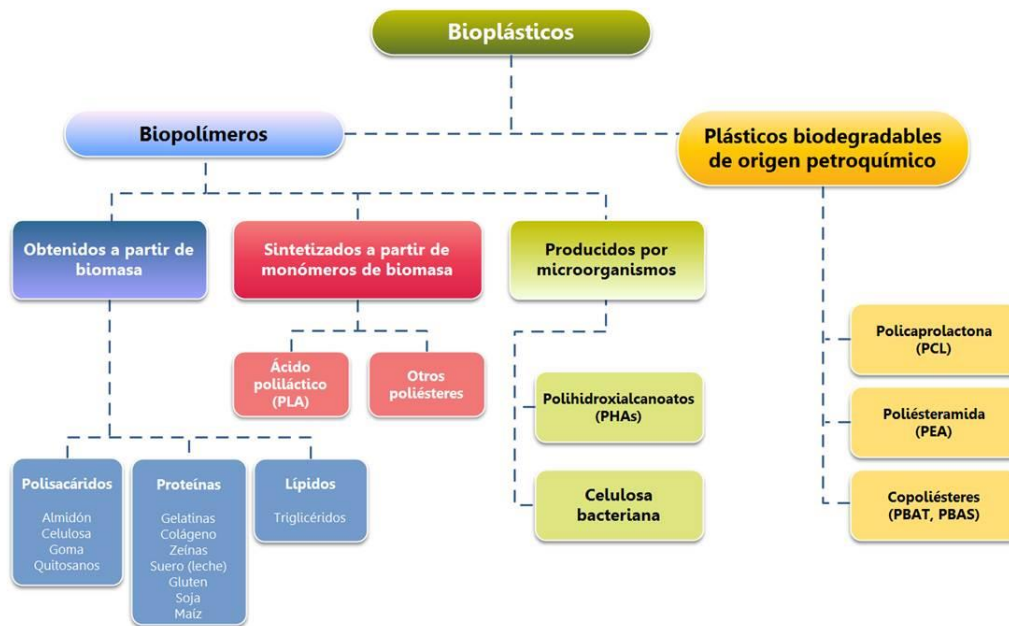


Figura 2.7: Clasificación de los bioplásticos biodegradables según su origen [60,62]

## 2.3.2. TIPOS DE BIOPLÁSTICOS

### 2.3.2.1. Bioplásticos procedentes total o parcialmente de fuentes renovables

Los principales bioplásticos englobados dentro de este grupo se pueden ver en la Tabla 2.3. Además de éstos, existen otros, con menor presencia en el mercado, que pueden tener potencial interés, como son las hemicelulosas, ligninas, pectinas y otros de tipo polisacárido, proteínas de origen vegetal y animal o triglicéridos.

Los polímeros derivados del **almidón** son termoplásticos obtenidos como resultados del procesado del almidón natural por medios químicos, térmicos o mecánicos. Su densidad es mayor a la de la mayoría de los termoplásticos convencionales ( $1.2\text{-}1.35\text{ g/cm}^3$ ) y presenta baja resistencia a disolventes o aceites. El almidón es muy sensible a la humedad, por lo que este aspecto limita sus aplicaciones, sin embargo, por ser un polisacárido, ofrece propiedades moderadas de permeabilidad al oxígeno [63]. Es 100% biodegradable, no obstante, determinados copolímeros pueden afectar a esta característica.

Tabla 2.3: Tipos de bioplásticos procedentes de fuentes renovables

Tipo de bioplástico	Tipo de polímero
Polímeros basado en almidón	Polisacáridos
Ácido poliláctico (PLA)	Poliéster
Otros Poliésteres	Poliéster
Poliuretanos (PUR's)	Poliuretano
Polímeros de celulosa	Polisacáridos

El **PLA** es un poliéster alifático derivado totalmente de fuentes renovables y que se obtiene a partir del ácido láctico mediante polimerización química. Existen dos estereoisómeros, el D y el L, siendo este último el que se obtiene de forma natural [64]. Tiene buenas propiedades mecánicas, pero baja resistencia al impacto. Su temperatura de reblandecimiento está en torno a 50-60 °C y en presencia de humedad se degrada rápidamente por encima de esa temperatura, lo que plantea problemas para aplicaciones de almacenamiento y su uso en automóviles. Presenta buenas propiedades barrera frente a olores y sabores y buena resistencia a grasas y aceites por lo que es muy utilizado en la industria alimentaria [65]. También destaca su resistencia a la radiación UV en comparación con otros polímeros aromáticos.

Existen un grupo de **poliésteres** que se pueden obtener a partir de recursos renovables. Se fabrican a partir de un diol y uno o más ácidos dicarboxílicos. Los dioles más comunes son el 1,3-propanodiol (PDO) y el 1,4-butanodiol (BDO), ambos pueden ser obtenidos de manera sintética o a partir de fuentes naturales, como el caso que nos ocupa. Con el diácido, ocurre lo mismo, puede estar basado en recursos renovables (ácido succínico o adípico) o provenir de la industria petroquímica (ácido tereftálico o tereftalato de dimetilo). Dentro de este grupo se pueden encontrar los poliésteres mostrados en la Tabla 2.4. El PTT, PBT y PBS, son los que presentan mayor interés comercial, mientras que el PBSA, PBST y PBAT se utilizan como modificadores de la procesabilidad y se utilizan en mezclas con almidón y PLA [60].

Los polímeros basados en la **celulosa** se obtienen por modificación química de la misma, la cual se encuentra principalmente en la madera y el algodón. En el algodón la celulosa está disponible en su forma pura mientras que en la madera está presente junto con la lignina y otros polisacáridos.

Tabla 2.4: Poliésteres de origen renovable

Polímero	Monómero renovable	Nombre
PTT	PDO	Politrimetilen Tereftalato
PBT	BDO	Polibutilen Tereftalato
PBS	BDO	Polibutilen Succinato
PBSA	BDO	Polibutilen Succinato Adipato
PBST	BDO	Polibutilen Succinato tereftalato
PBAT	BDO	Polibutilen Adipato Tereftalato

Los **poliuretanos** se obtienen por la reacción de un poliol y un isocianato, el cual es siempre de origen petroquímico. Sin embargo el poliol puede obtenerse a partir de aceites vegetales como girasol, colza, ricino o soja [66].

#### 2.3.2.2. Bioplásticos sintetizados por vía biotecnológica

Todos los organismos vivos tienen la capacidad de poder sintetizar una gran variedad de polímeros, no obstante, debido a su estructura y propiedades no se pueden clasificar como bioplásticos. Los más representativos de este grupo son los polihidroxialcanoatos (PHA).

Los PHA son poliésteres alifáticos producidos mediante la fermentación de materias primas renovables. A diferencia del PLA, también poliéster alifático, los PHA son producidos directamente mediante fermentación de una fuente de carbono por parte del microorganismo, en vez de ser un proceso en dos etapas: fermentación para la obtención del monómero seguida de la polimerización química [67].

Los principales biopolímeros de la familia de los PHA son [62]:

- Poli 3-hidroxibutirato (PHB): Homopolímero cuyo monómero contiene un radical metilo.
- Poli 3-hidroxivalerato (PHV): Homopolímero cuyo monómero contiene un radical etilo.
- Poli 3-hidroxibutirato-co-3-hidroxivalerato (PHBV): Copolímero
- Poli 3-hidroxibutirato-co-3 hidroxihexanoato (PHBHx): Copolímero en el que el 3-hidroxihexanoato contiene un grupo propilo.

El tipo de polímero depende principalmente de la cepa bacteriana empleada y de los sustratos suministrados a las células para su crecimiento y producción.

Presentan un considerable grado de polimerización y son insolubles en agua, no son tóxicos, son biocompatibles, biodegradables [68] y presentan propiedades piezoeléctricas. Sin embargo, a pesar de sus ventajas, su uso está aún limitado por su elevado coste de producción.

#### 2.3.2.3. Polímeros biodegradables sintéticos

Los poliésteres son los polímeros que ofrecen mayor posibilidad de degradación debido a su tendencia a hidrolizarse [69,70]. Dentro de este grupo encontramos poliésteres alifáticos, como el PBS, la policaprolactona (PCL) o el poliácido glicólico (PGA), poliésteres aromáticos y poliésteres-amidas. Destaca el PBS por sus excelentes propiedades mecánicas, su elevado punto de fusión, muy superior al del PLA, y su buena procesabilidad.

#### 2.3.2.4. Polímeros no biodegradables de origen renovable

Las poliolefinas son los polímeros que más destacan dentro de este último grupo. A pesar de no ser biodegradables, al final de su vida útil pueden ser recicladas, reconformadas o eliminadas mediante descomposición térmica. Si se calientan por encima de los 400 °C, se produce la ruptura de la cadena principal de hidrocarburos dando lugar a fragmentos de bajo peso molecular equivalentes al petróleo en crudo [71]. Por lo tanto el eteno y el propeno continuarán siendo importantes materias primas para la síntesis de las poliolefinas. No obstante, las nuevas tendencias en biorefinería ofrecen nuevas oportunidades para la síntesis de los monómeros necesarios para la producción.

A partir de 2010, Braskem inaugura una planta de fabricación de etileno verde con una producción de 200 kTm/año. La síntesis del etanol que utiliza proviene de la caña de azúcar en lugar del petróleo. A partir de aquí, otras industrias utilizan el etileno verde para la producción de sus productos. El ciclo de vida de estos productos se muestra en la Figura 2.8. La caña de azúcar captura el CO<sub>2</sub> de la atmósfera para la producción de etanol del cual se obtiene el etileno, que tras un proceso de polimerización se convertirá en polietileno [72]. De esta manera se reducen las emisiones de gases de efecto invernadero contribuyendo a una menor contaminación ambiental, sin recurrir, además, a materias primas de origen fósil.



Figura 2.8: Ciclo de vida del PE verde [72]

### 2.3.3. MERCADO

La industria de los bioplásticos, a pesar de llevar varias décadas en marcha, es un sector joven e innovador que presenta un gran potencial económico y ecológico enfocado hacia una bioeconomía circular que es capaz de reducir la huella de carbono y usar recursos renovables de manera eficiente, consiguiendo materiales innovadores con mejores prestaciones [73].

La Unión Europea, en los últimos años, está destinando fondos y recursos para el desarrollo de este sector, por lo que se prevé que el mercado global de los bioplásticos crezca de manera continua durante los próximos años. De acuerdo a los últimos datos de mercado recogidos por la Asociación Europea de Bioplásticos y en colaboración con el instituto Nova, la capacidad global de producción de bioplásticos aumentará desde 2.05 millones de toneladas en 2017 hasta 2.44 en el año 2022. De esta manera, los plásticos biobasados no biodegradables, como el PE verde o el bioPET, se posicionan a la cabeza de este mercado, mientras que el PLA y los PHA protagonizarán el mayor crecimiento en los campos de la biotecnología y los materiales biobasados biodegradables [74].

En la Figura 2.9 se observa la producción de bioplásticos en el pasado año, 2017, y el pronóstico para los próximos cinco años. Se hace distinción entre los bioplásticos biobasados no biodegradables y aquellos que sí lo son, observando el aumento ya comentado.

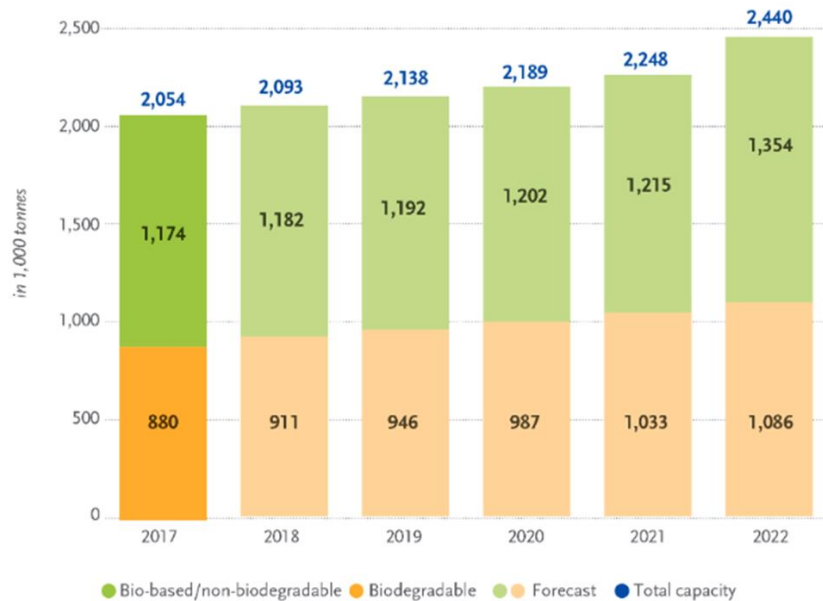


Figura 2.9: Producción global de bioplásticos en el 2017 y pronóstico de producción hasta el 2022 [74]

Si ahora se analiza, con mayor detalle la producción del 2017 de plásticos biobasados no biodegradables frente a los biodegradables (ya sean de origen sintético o renovable), se observa que la producción de los primeros es superior a la de los últimos. En la Figura 2.10 se muestra que la producción de los plásticos de origen renovable no biodegradables fue de un 57% mientras que la de los bioplásticos biodegradables alcanzó un 43%. Dentro del primer grupo el material más producido fue el PET, seguido de las poliamidas, PA y del PE. En el segundo grupo la mayor producción la obtuvieron los materiales fabricados a partir de mezclas de almidón, seguidos del PLA y el PBS o PBAT.

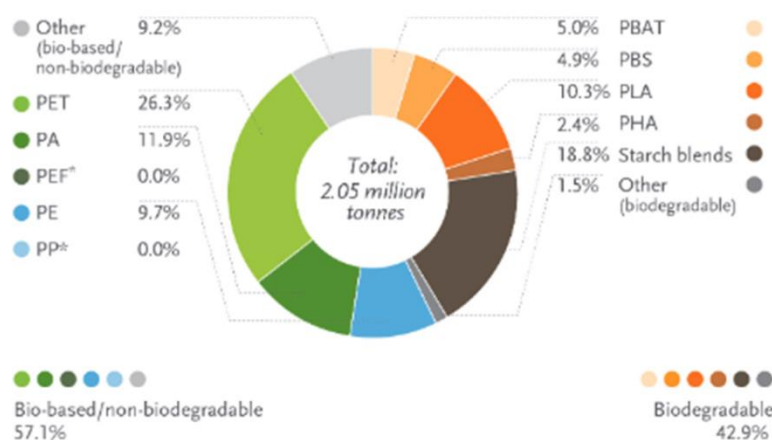
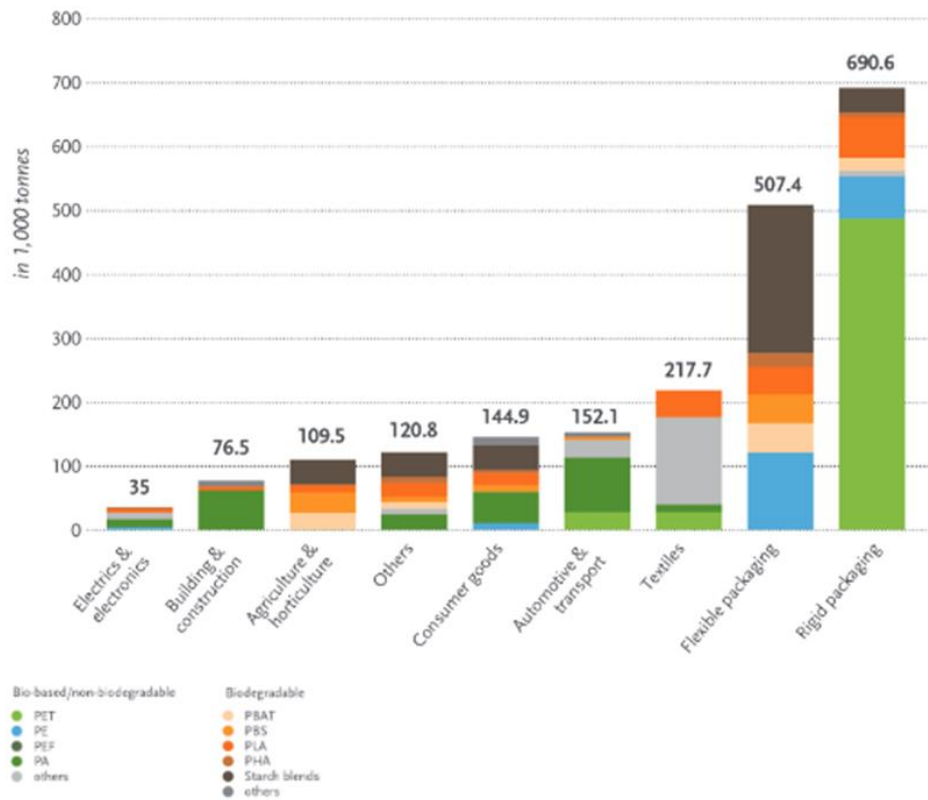


Figura 2.10: Producción de plásticos biobasados no biodegradables frente a bioplásticos biodegradables [74]



Los bioplásticos tienen aplicación en una gran variedad de mercados y este número va en aumento. Se emplean en envases alimenticios [75,76], productos electrónicos, sector del automóvil, agricultura o juguetes. Sin embargo el principal campo de aplicación de estos materiales sigue siendo el sector del embalaje acaparando un 60% (1.2 millones de toneladas) del mercado total de los bioplásticos en 2017, tal y como se muestra en la Figura 2.11.



**Figura 2.11: Producción global de bioplásticos en 2017 por tipo de mercado [74]**

No obstante, el aumento en el uso de los bioplásticos en todos los segmentos del mercado es una realidad impulsada por la creciente demanda de los consumidores de productos sostenibles. La creciente consciencia del impacto medioambiental así como los continuos avances en la industria de los bioplásticos hacen que se puedan obtener materiales con buenas propiedades y nuevas funcionalidades. Hoy en día, existe prácticamente una alternativa bioplástica para casi todos los plásticos convencionales manteniendo o mejorando las propiedades iniciales pero ofreciendo ventajas medioambientales y de gestión de residuos.

## 2.4. TRATAMIENTOS SUPERFICIALES SOBRE FIBRAS NATURALES

La modificación superficial de las fibras naturales cuando se emplean como refuerzo de materiales compuestos, es un paso imprescindible en la fabricación del material para mejorar la adhesión entre las fibras y la matriz, conseguir una mejor transmisión de esfuerzos y, por lo tanto, evitar una débil interfase. El carácter hidrofílico de las fibras naturales hace que los materiales presenten una elevada tendencia a la absorción de humedad, lo cual, unido al carácter hidrófobo de las matrices termoplásticas, hace que la interfase fibra-matriz sea muy pobre y provoca la disminución de las propiedades mecánicas del material compuesto final.

Las propiedades de los materiales compuestos dependen tanto de las propiedades individuales de cada componente, como de su compatibilidad interfacial. La adhesión entre las fibras y la matriz puede estar favorecida por un buen anclaje mecánico o por uniones químicas. El enlace químico entre la mayoría de los polímeros hidrófobos y las fibras hidrofílicas es el aspecto más difícil de conseguir. Los únicos polímeros con los que se consigue una buena unión química con fibras celulósicas son aquellos con grupos funcionales  $\text{CH}_2\text{OH}$  anclados al polímero, como por ejemplo las resinas fenol formaldehído. En estos casos, estos grupos reaccionan con los grupos hidroxilo presentes en la superficie de la celulosa dando lugar a enlaces estables tipo éter [77]. Desgraciadamente es el único caso conocido entre los polímeros y por lo tanto habrá que favorecer la unión química mediante modificaciones superficiales de las fibras.

Durante varias décadas, se han realizado multitud de investigaciones con diferentes tratamientos superficiales, evaluando su efecto a nivel molecular y físico de las propias fibras, así como su influencia en las propiedades del material compuesto final. En general, se puede decir que todos los tratamientos superficiales sobre las fibras naturales están orientados a conseguir alguno o varios de los objetivos siguientes [5]:

- Eliminar los compuestos no celulósicos de la superficie de las fibras que interfieren entre la unión de la celulosa con la matriz y así proporcionar una superficie más limpia.
- Separar las madejas de fibras en fibras individuales elementales y proporcionar un área de interacción con la matriz mayor.
- Introducir determinados grupos funcionales o radicales libres para formar enlaces covalentes entre la matriz y las fibras.

A continuación se definen los tratamientos químicos, físicos y físico-químicos que con mayor frecuencia se realizan sobre las fibras naturales para favorecer la unión entre éstas y la matriz polimérica.

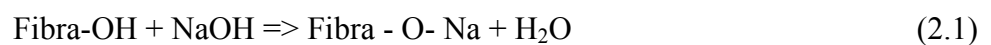
### 2.4.1. TRATAMIENTOS QUÍMICOS

#### 2.4.1.1. Tratamientos alcalinos

También llamado mercerización, es uno de los tratamientos más comunes realizados sobre fibras naturales y muchas veces suelen ser empleados como tratamiento previo cuando se combina con otras modificaciones químicas. Inicialmente se empleaba para mejorar el color y aspecto de las fibras, pero posteriormente se descubrió que la alcalinización tenía un efecto positivo sobre las propiedades mecánicas de los materiales compuestos, mejorando significativamente el comportamiento interfacial [78].

La modificación que tiene lugar cuando se realiza un tratamiento alcalino es la alteración de los enlaces de hidrógeno presentes en la estructura reticular, lo que aumenta la rugosidad superficial [79]. Además, aumenta la cantidad de celulosa expuesta en la superficie de las fibras, con lo que se incrementa el área de posible interacción [80]. Con estos tratamientos se elimina cierta cantidad de la lignina, ceras y aceites presentes en la pared celular de las fibras, despolimeriza la celulosa y deja expuestos los cristales de pequeña longitud [81].

Normalmente, se suele emplear una disolución de hidróxido sódico, NaOH porque los cationes  $\text{Na}^+$  tienen la capacidad de agrandar los poros más pequeños y penetrar en la red según la siguiente reacción:



Existen varios parámetros que se puede variar y optimizar para conseguir unos mejores resultados. En primer lugar la disolución alcalina, que como se ha comentado suele corresponder a una disolución de NaOH, pero también se pueden utilizar disoluciones de hidróxido potásico (KOH) [6]. El periodo de tiempo al que las fibras están sometidas al tratamiento, es decir, el tiempo que éstas están inmersas en la disolución. Estos tiempos pueden variar desde 90 s [82], 1h [83,84], 2h o 72 h [85]. Otro factor primordial es la concentración de la disolución, que suele variar desde un 2 hasta un 10% en peso [86]. Algunos autores han comparado diferentes concentraciones de NaOH y han obtenido los mejores resultados para concentraciones de un 4 y un 5% [86,87]. La temperatura a la que se lleva a cabo el tratamiento también puede variar.

Normalmente el tratamiento se lleva a cabo a temperatura ambiente, sin embargo, en ocasiones se realiza a temperaturas superiores, que pueden ir desde 60 hasta 200 °C [82,88,89]. Todos estos parámetros influyen en el resultado final del tratamiento. Una concentración o tiempo de permanencia de las fibras en la disolución excesivas puede dar lugar a una deslignificación de las fibras y a su consecuente pérdida de propiedades.

En general, se ha demostrado que los tratamientos alcalinos mejoran la resistencia y la rigidez de los materiales compuestos reforzados con fibras naturales [90], así como su comportamiento dinámico a fatiga [86,91].

#### 2.4.1.2. Tratamientos con silanos

El empleo de agentes de acoplamiento es un método muy utilizado para conseguir una modificación química. El caso de los silanos ha sido muy empleado para la modificación superficial de las fibras naturales y mejorar las interfaces fibra-matriz. El objetivo de estos tratamientos es reducir el carácter hidrofílico de las fibras naturales mediante la reducción de los grupos hidroxilo de la celulosa. Esto se consigue mediante la reacción de los grupos hidroxilo con los grupos silanol formados durante la hidrólisis de la disolución. De esta manera se forman enlaces covalentes estables entre la matriz y la fibra [92]. Las reacciones que tiene lugar se muestran a continuación.



En la reacción (2.2) se muestra el proceso de hidrólisis en el que se forman los grupos silanol y en la reacción (2.3) como se produce la unión con los grupos OH de las fibras [92].

A la hora de realizar este tipo de tratamiento lo primero que hay que seleccionar es el tipo de silano, que dependerá de la matriz que se vaya a emplear, encontrando formulaciones adecuadas tanto para termoplásticos como para termoestables [5]. Otros parámetros que afectan al resultado del tratamiento son la concentración del silano, el tiempo de hidrólisis de la disolución, y el tiempo de inmersión de las fibras en la disolución. Las disoluciones se pueden preparar en mezclas de etanol y agua, acetona y agua etc. en diferentes proporciones en volumen y con diferentes concentraciones de silano (entre 1-2%) [90,93,94].

Diferentes ensayos de tracción, pull-out y ensayos de fragmentación de fibra única, han demostrado que los tratamientos con silanos mejoran considerablemente la unión fibra-matriz y por lo tanto, las propiedades de los materiales compuestos, incluso obteniendo mejoras superiores que con los tratamientos alcalinos [95,96].

#### 2.4.1.3. Agentes de acoplamiento de anhídrido maleico

Los agentes de acoplamiento de anhídrido maleico, a diferencia de otros tratamientos químicos, no sólo afectan a la superficie de las fibras, sino que se emplean para producir también una modificación en la matriz y así conseguir una unión mejor en la interfase y mejores propiedades mecánicas [97–99]. En matrices como el PP se puede anclar el anhídrido maleico y este compuesto crea con las fibras, también tratadas, uniones covalentes a lo largo de toda la interfase. El objetivo de este tratamiento es acercar las energías superficiales de la matriz y de las fibras, lo que se traduce en una mayor mojabilidad del polímero sobre las fibras y por lo tanto una mejora de la adhesión entre ambas [70,77].

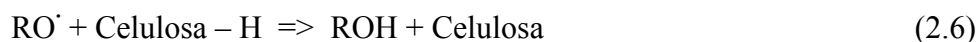
#### 2.4.1.4. Permanganatos

El tratamiento con permanganato busca también reducir el carácter hidrofílico de las fibras naturales. La mayoría de estos tratamientos se realizan en una disolución en acetona de permanganato potásico,  $\text{KMnO}_4$ , mediante su oxidación y posterior reacción del anión  $\text{MnO}_3^-$  con la celulosa. Previamente se suele llevar a cabo la mercerización. Las concentraciones de  $\text{KMnO}_4$ , varían de unos estudios a otros, pero siempre se encuentran muy por debajo del 1% [100]. La absorción de agua y el carácter hidrofílico de las fibras disminuyen cuando la concentración del anión  $\text{MnO}_4^-$  aumenta [101,102] y por lo tanto las propiedades de los materiales compuestos mejoran. Sin embargo, se observó que por encima de un 1% se produce la degradación de la celulosa, perdiendo las propiedades de las fibras y formándose, además, grupos polares entre la fibra y la matriz, impidiendo una buena adhesión [83].

#### 2.4.1.5. Peróxidos

El tratamiento con peróxidos también requiere, al igual que el anterior, un tratamiento alcalino previo [103]. Se trata de una molécula que posee el grupo funcional ROOR el cual contiene el ión divalente O-O. Los peróxidos orgánicos se descomponen fácilmente en radicales RO para posteriormente reaccionar con los grupos hidrógeno tanto de la matriz como de las

fibras. Entre una matriz de PE y fibras celulósicas las reacciones que tienen lugar son las siguientes [100]:



El peróxido de benzoilo, BP ((C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CO)<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) y el de dicumilo ((C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>O)<sub>2</sub>), DCP, son los más empleados en las fibras naturales. Se ha observado que si se eleva la temperatura durante el tratamiento, la descomposición del peróxido se ve favorecida [104]. La resistencia a tracción aumenta con la concentración de peróxido hasta un determinado valor, a partir del cual se estabiliza y no aumenta más. Estos valores son un 4% para el DCP y un 6% para el BP, cuando se trabaja con fibras de sisal y matriz de PE [83].

#### 2.4.1.6. Isocianatos

Otro tratamiento que promueve la reducción de los grupos hidroxilo de las fibras naturales es el tratamiento con isocianatos. El grupo funcional –N=C=O es muy susceptible de reaccionar con los OH presentes en la celulosa y en la lignina por lo que es común su empleo en materiales compuestos reforzados con fibras naturales [83,100,105].

#### 2.4.1.7. Acetilación

La acetilación describe una reacción en la que se introduce un grupo acetilo (CH<sub>3</sub>COO<sup>-</sup>) en un compuesto orgánico. Es por lo tanto un método de esterificación muy conocido que causa la plastificación de las fibras celulósicas. La reacción que tiene lugar implica la formación del ácido acético como subproducto (CH<sub>3</sub>COOH), el cual tendrá que ser eliminado de las fibras antes de ser utilizadas. La modificación química con anhídrido acético (CH<sub>3</sub>-C(=O)-O-C(=O)-CH<sub>3</sub>) consigue sustituir los grupos hidroxilo de la pared celular de las fibras con grupos acetilo de modo que las fibras adquieren un carácter hidrófobo. Por lo tanto se reduce la higroscopicidad de las fibras y se mejora la estabilidad dimensional de las mismas [87,106].

#### 2.4.1.8. Benzoilación

Los tratamientos con cloruro de benzoilo son muy usados en las fibras naturales, de nuevo para reducir su hidrofobicidad, a partir de su reacción con los grupos hidroxilo. Fundamentalmente se han empleado para mejorar la compatibilidad con matrices de PS observando una mejora en las propiedades mecánicas y una mayor estabilidad térmica [106]. Aunque también se han realizado estudios con matrices de PE. Al igual que los tratamientos anteriores las fibras son previamente sometidas a un tratamiento alcalino.

#### 2.4.1.9. Otros tratamientos químicos

Existen otros muchos tratamientos, o combinación de los ya descritos, que se emplean en menor medida o que se siguen investigando para conseguir el resultado óptimo. Dentro de este grupo podemos incluir los tratamientos con injertos de acrilonitrilo [103,104] y los tratamientos con enzimas o con sistemas enzimas/quelantes [107,108].

### 2.4.2. TRATAMIENTOS FÍSICOS

Dentro de este grupo de tratamientos se encuentran aquellos en los que las fibras sufren una variación estructural o superficial pero sin modificar la composición química de las mismas. Están orientados, principalmente a mejorar el anclaje mecánico entre las fibras y la matriz.

#### 2.4.2.1. Tratamientos mecánicos

El calandrado [109], estirado [110], laminado o estampado [111] se engloban dentro de este grupo y son utilizados sobre fibras largas vegetales. Su objetivo es separar el haz de fibras y obtener una mayor área disponible para interaccionar con la matriz. Sin embargo, estas técnicas entrañan ciertos riesgos, incluyendo el deterioro de las fibras durante el proceso y anulando, por tanto, los beneficios producidos por una mejora en la interfase.

#### 2.4.2.2. Tratamientos térmicos

El objetivo de los tratamientos térmicos es separar los haces de fibras en fibras elementales. Para ello, se han de calentar las fibras hasta alcanzar una temperatura alrededor de la temperatura de transición vítrea de la lignina (200 °C) durante diferentes periodos de tiempo [112,113]. Durante este proceso, otras sustancias no celulósicas presentes en las fibras que tengan temperaturas de transición vítrea similares o menores que la lignina, se despolimerizarán

o liberarán de los haces de fibras. Éstos pueden quedarse en la superficie aumentando además la hidrofobicidad de las fibras. Con estos tratamientos se consigue también un aumento de la cristalinidad y de la estabilidad dimensional [114].

#### 2.4.2.3. Explosión de vapor

De nuevo se trata de un tratamiento que persigue separar los haces de fibras en sus fibras elementales y en sus componentes principales. Se utiliza principalmente en la extracción de las fibras madereras aunque también es empleado para aislar la celulosa de fibras largas. Con la explosión de vapor se consigue reducir la cantidad de minerales, pectinas y agua presentes en las fibras, sin embargo, a menudo, reduce también la longitud de las fibras más largas lo que repercute en un efecto negativo en su resistencia mecánica.

### 2.4.3. TRATAMIENTOS FÍSICO-QUÍMICOS

A este grupo pertenecen aquellos tratamientos que combinan los efectos de los tratamientos físicos y químicos. Un ejemplo es un tratamiento térmico junto con un disolvente, de modo que el aumento de la temperatura en autoclave promueva y favorezca el efecto del compuesto químico [107].

Pero los tratamientos que ofrecen una mayor atención dentro de este grupo son los tratamientos de plasma. Existe cierta controversia acerca del grupo en el que integrar estos tratamientos, sin embargo, a pesar de no usar productos químicos, sí son capaces de generar modificaciones en la composición química de los materiales, por lo que se englobarán dentro de este grupo.

#### 2.4.3.1. Tratamientos superficiales con fuentes de plasma

Este tipo de tratamientos, muy utilizados en activación de superficies de baja energía, adquieren mayor relevancia en el tratamiento de fibras naturales porque contribuyen a conseguir un proceso de fabricación del material compuesto respetuoso con el medio ambiente, limpio, seco y sin generar residuos tóxicos.

El plasma es un medio activo formado por especies neutras, iones y electrones libres que tienen la capacidad de modificar la naturaleza físico-química de las superficies sin afectar a las propiedades intrínsecas del material [115–117]. El plasma se crea a partir de aplicar energía suficiente para reorganizar la estructura electrónica de las especies que se encuentren en un gas.

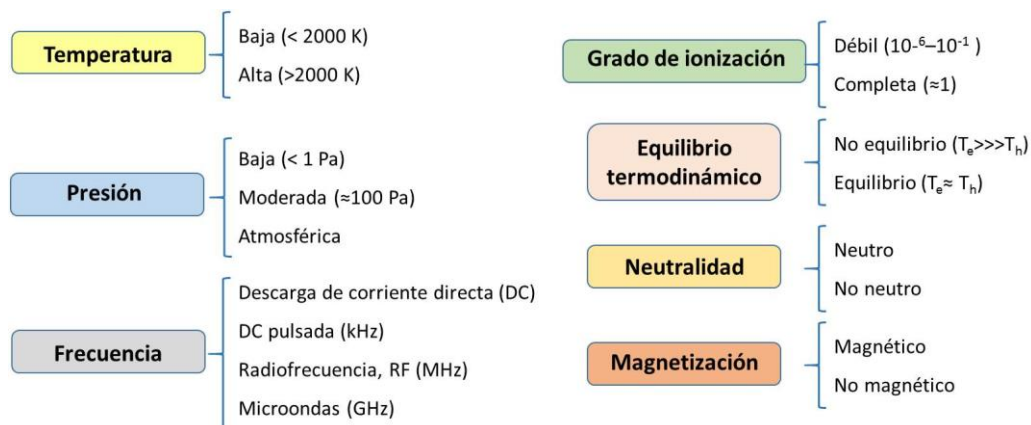


Por este motivo es considerado el cuarto estado de la materia que de manera espontánea se forma por ejemplo en las tormentas eléctricas.

Los efectos que tiene sobre las superficies tratadas se resumen a continuación:

- Limpieza de contaminantes.
- Grabado o “etching” ocasionado por el flujo de plasma.
- Introducción de nuevos grupos funcionales que se anclan al material tratado mediante la ruptura de enlaces de la capa superficial.
- Recubrimiento de superficies mediante spray o deposición en fase vapor.

El efecto de los tratamientos de plasma depende de las propiedades del mismo, temperatura, frecuencia, equilibrio termodinámico, presión, grado de ionización y otros factores que son a su vez los determinantes a la hora de clasificar las fuentes de plasma. En la Figura 2.12 se puede ver su clasificación.



**Figura 2.12: Clasificación de las fuentes de plasma**

Dentro de todos estos tratamientos destacan por su gran utilización los tratamientos de llama, descarga corona y tratamientos por antorcha o en cámara de vacío.

Los tratamientos de llama consisten en exponer la superficie a tratar a una llama de tipo oxidante que puede alcanzar temperaturas de hasta  $2000\text{ }^{\circ}\text{C}$ . El tiempo de tratamiento es muy reducido para no dañar la superficie y la profundidad modificada está comprendida entre  $40$  y  $900\text{ \AA}$ . Los parámetros a optimizar son la distancia llama-muestra, tiempo de tratamiento y la mezcla de combustible empleada. Este tipo de tratamiento se emplea sobre poliolefinas con el fin

de incrementar su polaridad, pero no es un tratamiento adecuado sobre fibras naturales debido al rápido deterioro de las mismas tras su exposición a la llama.

El tratamiento de descarga corona es el tratamiento de plasma que con mayor frecuencia se emplea sobre fibras naturales para mejorar la interfase de éstas con matrices poliméricas [118–121]. Se trata de un tipo de plasma frío cuya limitación principal es el espesor de los materiales tratados, ya que consiste en hacer pasar una película muy fina de material a través de un rodillo y exponerla a un electrodo al que se le hace llegar un voltaje de alta frecuencia para generar el plasma. El paso del material entre el rodillo y el electrodo tiene que ser muy rápido para evitar el calentamiento. Se pueden modificar el gas de plasma, la temperatura del electrodo y la separación entre electrodo y rodillo, siempre trabajando a presión atmosférica.

Las fuentes de plasma de tipo cámara de vacío y antorcha de plasma atmosférico son también muy utilizados en la activación de superficies poliméricas. Se trata de plasmas fríos de no equilibrio llamados así por la distribución de especies de Boltzmann, de modo que la temperatura de partículas pesadas es menor que la de los electrones, sin llegar a alcanzar temperaturas superiores a los 150 °C, cuando se aplican sobre metales y alrededor de 40 °C sobre polímeros, evitando, así, el daño térmico de las superficies tratadas.

Sobre las fibras naturales se han utilizado principalmente los plasmas en cámara de baja presión a baja frecuencia (LF), radiofrecuencia (RF) y microondas (MW) [122–125]. Estos sistemas presentan ventajas como el bajo voltaje necesario, estabilidad en el proceso y son la mejor elección cuando se quiere recubrir toda la superficie de una muestra tridimensional. No obstante, existen ciertas desventajas asociadas al tiempo de operación y limitaciones en el tamaño de las muestras que dependerá del de la cámara. En estos tratamientos se juega con el tipo de gas, la presión en la cámara, la potencia y el tiempo de tratamiento.

Los inconvenientes de los tratamientos de plasma en cámara de baja presión son solventados por los plasmas atmosféricos por antorcha, poco empleados hasta el momento sobre fibras naturales pero que proporcionan buenos resultados como se ha demostrado en la presente tesis. Son más rápidos que los anteriores debido a que al ser a presión atmosférica se elimina la etapa de vacío y se puede aplicar sobre cualquier extensión mediante brazos articulados. A todo esto se une la fácil automatización de estos procesos que conseguiría que el tratamiento de las fibras naturales se pudiera realizar a nivel industrial.

## **2.5. BIODEGRADACIÓN Y BIODETERIORO DE FIBRAS NATURALES**

### **2.5.1. CONCEPTOS GENERALES**

Una de las principales ventajas de las fibras naturales desde un punto medio ambiental es su carácter biodegradable, motivo por el cual se posicionan como alternativa frente a determinadas fibras sintéticas. Sin embargo esta capacidad de biodegradarse puede ocasionar un problema cuando ocurre durante la vida en servicio del material. Por lo tanto es imprescindible definir las diferencias entre biodeterioro, biodegradación y otros conceptos similares.

Se considera biodegradación de un material, cuando al final de la vida útil o en servicio del mismo, éste es eliminado o transformado en productos de provecho, mediante la acción de microorganismos. Cuando esto mismo ocurre durante la vida en servicio, el material pierde sus propiedades y por lo tanto su valor. En este caso, en el que la acción de los microorganismos tiene un efecto negativo, el desperfecto en el material se denomina biodeterioro [126]. En esta línea, se puede hablar también de los conceptos de biotransformación y biorremediación. El primero de ellos hace referencia a la conversión de un material en otro de mejores características por acción de los microorganismos, y el segundo se refiere a la reparación del daño de un material por la misma vía [127,128].

Por lo tanto, el factor común a todos los conceptos anteriores es la acción de los microorganismos, la cual es invariable de una definición a otra. Lo que varía es el punto de vista del ser humano.

El biodeterioro de las fibras naturales ha sido, por tanto, junto con la mejora de la interfase con la matriz de materiales compuestos, objeto de estudio en los últimos años.

Los microorganismos son seres unicelulares, pluricelulares o cenocíticos de muy pequeño tamaño que carecen de organización tisular. Dentro de este grupo de seres vivos se encuentran los virus, las bacterias, los hongos, las algas y los protozoos.

Para que los microorganismos puedan crecer necesitan de un aporte de energía, carbono, azufre, fósforo, oligoelementos (Na, K, Ca, Mg, Mn, Cu, Zn, Fe, etc.) vitaminas y fundamentalmente agua. Todos estos requisitos los cumplen las fibras naturales por lo que es habitual, que cuando se emplean como refuerzo de materiales compuestos, posean ya cierto contenido biológico que es necesario eliminar para evitar su biodeterioro [129].

Por otro lado existen determinados microorganismos, externos a las fibras naturales, que tienen la capacidad de destruir los compuestos principales de las fibras naturales (celulosa, hemicelulosa y lignina) por lo que será necesario identificar este tipo de microorganismos y su presencia en el entorno de funcionamiento de los materiales objeto de estudio.

#### 2.5.1.1. Mecanismos microbianos de biodeterioro

En general, todos los microorganismos tienen la capacidad de atacar y degradar los materiales. En ocasiones, únicamente con la presencia física de células microbianas, es suficiente para provocar el daño, pero generalmente el deterioro es causado por la secreción de productos metabólicos, intermedios y finales, tales como las exoenzimas [130]. Los principales mecanismos de deterioro se resumen a continuación:

- Presencia física de células microbianas. El deterioro se produce por contactos eléctricos.
- Ataque por ácidos inorgánicos (sulfúrico, nítrico carbónico, etc.) u orgánicos (acético, cítrico, etc.) provocando la hidrólisis de los materiales. Los productos de reacción de estos compuestos pueden generar exceso de contenido salino y producir una mayor susceptibilidad a los ciclos hielo-deshielo, lo que se traduce en un aumento de volumen debido a la cristalización.
- Ataque por disolventes orgánicos lo que puede producir, además de hidrólisis de los materiales, el hinchamiento de los mismos.
- Producción de compuestos nocivos como el sulfuro de hidrógeno u óxidos de nitrógeno.
- Presencia de suciedad de origen biológico, la cual puede producir corrosión localizada, retención de agua en materiales porosos y efectos hidrofóbicos en la superficie, entre otros efectos nocivos para el material.
- Ataque por exoenzimas, provocando la rotura de compuestos orgánicos insolubles en pequeñas moléculas solubles en agua.
- Producción de agentes quelantes de compuestos emulsionados.

Normalmente, el biodeterioro de un material está provocado por la acción combinada de varios factores de los antes citados.

#### 2.5.1.2. Mecanismos de atracción de microorganismos a los materiales

Los microorganismos pueden acceder a los materiales por diferentes vías, y una vez que los alcanzan, existen también distintos tipos de adhesión entre el material atacado y el microorganismo. Las fuerzas físicas, la sedimentación, el movimiento browniano, la energía superficial o enlaces químicos como los puentes de hidrógeno son las principales formas que tienen los microorganismos para acceder a las superficies de los materiales [131].

Los tipos de adhesión se han clasificado por diferentes autores. Se puede distinguir entre adhesión primaria o débil, donde participan sustancias de naturaleza proteica, o adhesión secundaria, más fuerte, irreversible y basada en sustancias de naturaleza polisacárida [132]. Otra clasificación definida por Characklis y Marshall [133], divide la adhesión de microorganismos en reversible o irreversible. La primera está basada principalmente en uniones físico-químicas débiles (iónicas, hidrofóbicas, etc.) que permite a los microorganismos separarse fácilmente del sustrato. La adhesión irreversible, como su nombre indica, permite la unión permanente entre sustrato y microorganismo, de modo que éste se ancla a la superficie. En general, los dos tipos de adhesión tienen lugar en el proceso de formación de un biofilm.

#### 2.5.1.3. Biofilm

El biofilm se define como un conjunto de células inmovilizadas en un sustrato y embebidas en una matriz exopolimérica de origen microbiano que las mantiene unidas junto a otras sustancias del medio en que se encuentran [133]. Los biofilms están formados por millones de microorganismos que se acumulan en las superficies principalmente en ambientes húmedos. Estos organismos excretan una sustancia pegajosa, EPS (extracellular polymeric substances) que les permite adherirse a cualquier tipo de materiales. Además, los biofilms, tienen la capacidad de atrapar partículas del medio que los rodea como nutrientes, materia orgánica en suspensión, minerales, etc., aumentando así su volumen y diversidad biológica.

Los biofilms pueden estar formados por un único tipo de microorganismo o incluso por una única especie bacteriana o pueden ser el resultado de la interacción de diferentes especies microbianas, que es lo más común en la naturaleza. Independientemente del microorganismo implicado, el proceso de formación del biofilm es similar en todos los casos.

El primer paso en la formación de un biofilm sería la llegada de los microorganismos a la superficie que van a colonizar. Posteriormente, comienza la fase de adherencia inicial o reversible en la que las propiedades del sustrato juegan un papel muy importante (rugosidad, pH,

concentración de iones, nutrientes, carácter hidrofóbico-hidrofílico, etc.). Si las condiciones no son las adecuadas, los microorganismos pueden desprenderse y buscar otros nichos más apropiados. Si las condiciones son óptimas se pasa a la fase de adhesión irreversible. En esta etapa se forman microcolonias que van aumentando su tamaño mediante procesos de multiplicación de las células antiguas [134]. Alcanzado este punto, las células comienzan a segregar sustancias poliméricas extracelulares (exopolisacáridos) que forman la matriz del biofilm, dando al conjunto mayor cohesión y fuerza de unión. Por último se produce el crecimiento de microcolonias, formándose macrocolonias y formando el biofilm maduro. En cualquier momento, durante la formación del biofilm, se pueden producir desprendimientos de microorganismos o fragmentos del biofilm que pasan al medio y son transportados para colonizar nuevas superficies [135].

### 2.5.2. CONTENIDO BIOLÓGICO DE LAS FIBRAS NATURALES

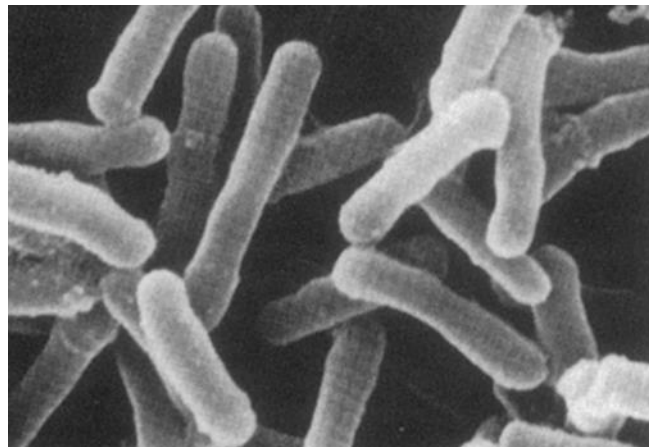
Las fibras naturales, cuando son extraídas de sus plantas correspondientes, están provistas, debido a lo anteriormente explicado, de cierto contenido biológico que ha de ser eliminado para evitar que ocurra el biodeterioro de los materiales compuestos de los que forman parte.

Los tratamientos de plasma, utilizados en esta tesis, son una alternativa verde, limpia y eficaz contra los microorganismos como ya se ha demostrado en anteriores estudios sobre diferentes bacterias [136,137], en tratamiento de aguas [138] o como métodos de esterilización [139], por lo que al tratar las fibras con plasma para mejorar la interfase fibra matriz, se está a la vez eliminado o destruyendo las bacterias, hongos o microorganismos en general que pudieran estar presentes.

Los microorganismos que normalmente aparecen en las fibras naturales son aquellos capaces de destruir sus componentes principales, es decir, aquellos que tienen la capacidad de romper los enlaces de la celulosa, hemicelulosa y lignina.

Los principales microorganismos que se encuentran en las fibras naturales celulósicas son hongos y bacterias. Dentro del grupo de las bacterias, se pueden destacar las *Cellvibrio* [140] y las *Cellulomonas* [141] como aquellas que aparecen con mayor frecuencia y con las que, por lo tanto, se han realizado más estudios, aunque se pueden encontrar *Flavobacterium* o *Bacillus* entre muchas otras [142].

Las *celulomonas*, empleadas en esta Tesis, son actinobacterias que se distinguen del resto de especies corineformes por su elevada capacidad para descomponer la celulosa, siendo las únicas anaeróbicas de este género [143]. Su capacidad para descomponer la celulosa se debe a la secreción de exoproteínas como la endoglucanasa y la exoglucanasa. Debido a su naturaleza celulítica se encuentran principalmente en la tierra y entre la materia vegetal. No son patógenas para el ser humano y presentan un pleomorfismo coco-bacilo, teniendo la apariencia de coco en los cultivos más jóvenes y bacilos de entre 1 y 2  $\mu\text{m}$  en los más antiguos, tal y como se observa en la Figura 2.13.



**Figura 2.13: Micrografía de las bacterias *Cellulomonas* [144]**

La capacidad de los hongos para degradar los materiales lignocelulósicos se debe principalmente a su sistema enzimático capaz de destruir la lignina que es el componente de las fibras vegetales más difícil de degradar. Presentan dos tipos de sistemas enzimáticos extracelulares; el sistema hidrolítico, produce hidrolasas, que son las responsables de la degradación de los polisacáridos y el sistema ligninolítico que es capaz de degradar la lignina [145].

Se pueden encontrar multitud de tipos de hongos en las fibras vegetales en general y en las de lino en particular, como han demostrado otros autores [146,147], pero se podría destacar por su elevada capacidad de destruir tanto celulosa y hemicelulosa como lignina el hongo de pudrición blanca (White Rot Fungi, WRF) *Phanerochaete Chrysosporium* [148].

## 2.6. **BIBLIOGRAFIA**

1. Hull D, Clyne TW. 1996. *An introduction to composite materials*. 2<sup>nd</sup>, Cambridge University Press. United Kingdom.
2. Smith F. 2013. The use of composites in aerospace: past, present and future challenges. *Avalon Consult. Serv. LTD*, 1–40.
3. Callister WD, Rethwisch DG. 2016. *Ciencia e Ingeniería de los materiales*. 2<sup>a</sup> Ed. España.
4. Pickering KL, Efendy MGA, Le TM. 2016. A review of recent developments in natural fibre composites and their mechanical performance. *Compos. Part A Appl. Sci. Manuf.* **83**, 98–112.
5. Fuqua MA, Huo S, Ulven CA. 2012. Natural fiber reinforced composites. *Polym. Rev.* **52**, 259–320.
6. Azwa ZN, Yousif BF, Manalo AC, Karunasena W. 2013. A review on the degradability of polymeric composites based on natural fibres. *Mater. Des.* **47**, 424–442.
7. Malkapuram R, Kumar V, Yuvraj Singh Negi YS. 2009. Recent Development in Natural Fiber Reinforced Polypropylene Composites. *J. Reinf. Plast. Compos.* **28**, 1169–1189.
8. Alves C, Ferrão PMC, Silva AJ, Reis LG, Freitas M, Rodrigues LB, Alves DE. 2010. Ecodesign of automotive components making use of natural jute fiber composites. *J. Clean. Prod.* **18**, 313–327.
9. O'Dell JLO. 1997. Natural Fibers in Resin Transfer Molded Composites. *Fourth Int. Conf. Woodfiber-Plastic Compos. For. Prod. Soc. Madison, WI*, 280–285.
10. Directive 2000/53/EC of the European Parliament and of the Council of 18 September 2000. 'End of live Vehicles'.
11. Holbery J, Houston D. 2006. Natural-fibre-reinforced polymer composites in automotive applications. *J. Miner. Met. Mater. Soc.* **58**, 80–86.
12. Patel M, Bastioli C, Marini L, Würd- DE. 2005. Biopolymers Online - Environmental assessment of bio-based polymers and natural fibres, 59.



13. Faruk O, Bledzki AK, Fink H-P, Sain M. 2014. Progress Report on Natural Fiber Reinforced Composites. *Macromol. Mater. Eng.* **299**, 9–26.
14. Al-Oqla FM, Sapuan SM. 2014. Natural fiber reinforced polymer composites in industrial applications: Feasibility of date palm fibers for sustainable automotive industry. *J. Clean. Prod.* **66**, 347–354.
15. Lau K tak, Hung P yan, Zhu MH, Hui D. 2018. Properties of natural fibre composites for structural engineering applications. *Compos. Part B Eng.* **136**, 222–233.
16. Bledzki AK, Gassan J. 1999. Composites reinforced with cellulose based fibres. *Prog. Polym. Sci.* **24**, 221–274.
17. Topalovic T, Nierstrasz VA, Bautista L, Jovic D, Navarro A, Warmoeskerken MMCG. 2007. XPS and contact angle study of cotton surface oxidation by catalytic bleaching. *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.* **296**, 76–85.
18. Ludueña L, Vázquez A, Alvarez V. 2012. Effect of lignocellulosic filler type and content on the behavior of polycaprolactone based eco-composites for packaging applications. *Carbohydr. Polym.* **87**, 411–421.
19. Barkoula NM, Alcock B, Cabrera NO, Peijs T. 2008. Fatigue properties of highly oriented polypropylene tapes and all-polypropylene composites. *Polym. Polym. Compos.* **16**, 101–113.
20. Zhang Q, Bulone V, Ågren H, Tu Y. 2011. A molecular dynamics study of the thermal response of crystalline cellulose I $\beta$ . *Cellulose* **18**, 207–221.
21. Dányádi L. 2009. PhD Interfacial Interactions in Fiber Reinforced Thermoplastic Composites. Budapest University of Technology and Economics.
22. Sun R, Fang JM, Goodwin A, Lawther JM, Bolton J. 1998. Fractionation and characterization of polysaccharides from abaca fibre. *Carbohydr. Polym.* **37**, 351–359.
23. Boyce CK, Zwieniecki MA, Cody GD, Jacobsen C, Wirick S, Knoll AH, Holbrook NM. 2004. Evolution of xylem lignification and hydrogel transport regulation. *Proc. Natl. Acad. Sci.* **101**, 17555–17558.

24. Rong MZ, Zhang MQ, Liu Y, Yang GC, Zeng HM. 2001. The effect of fiber treatment on the mechanical properties of unidirectional sisal-reinforced epoxy composites. *Compos. Sci. Technol.* **61**, 1437–1447.
25. John MJ, Thomas S. 2008. Biofibres and biocomposites. *Carbohydr. Polym.* **71**, 343–364.
26. Mohanty, A. K., Misra, M., Hinrichsen G. 2000. Biofibers, biodegradable polymers and biocomposites. *Macromol. Mater. Eng.* **276**, 1–24.
27. Charlet K, Jernot JP, Eve S, Gomina M, Bréard J. 2010. Multi-scale morphological characterisation of flax: From the stem to the fibrils. *Carbohydr. Polym.* **82**, 54–61.
28. Martin N, Mouret N, Davies P, Baley C. 2013. Influence of the degree of retting of flax fibers on the tensile properties of single fibers and short fiber/polypropylene composites. *Ind. Crops Prod.* **49**, 755–767.
29. Brown AE, Sharma HSS, 1984. Production of polysaccharide-degrading enzymes by saprophytic fungi from glyphosate-treated flax and their involvement in retting. *Ann. Appl. Biol.* **105**, 65–74.
30. Kessler RW, Becker U, Kohler R, Goth B. 1998. Steam Explosion of Flax-A Superior technique for upgrading fibre value. *Biomass and Bioenergy* **14**, 237–249.
31. Sharma HSS, Faughey G, Lyons G. 1999. Comparison of Physical, Chemical, and Thermal Characteristics of Water- Dew- and enzyme-retted flax fibres. *Journal of Applied Polymer Science* **74**, 139–143.
32. Bledzki a. K, Reihmane S, Gassan J. 1996. Properties and modification methods for vegetable fibers for natural fiber composites. *J. Appl. Polym. Sci.* **59**, 1329–1336.
33. Mwaikambo LY, Ansell MP. 2002. Chemical modification of hemp, sisal, jute, and kapok fibers by alkalization. *J. Appl. Polym. Sci.* **84**, 2222–2234.
34. Rosa MF, Chiou B sen, Medeiros ES, Wood DF, Williams TG, Mattoso LHC, Orts WJ, Imam SH. 2009. Effect of fiber treatments on tensile and thermal properties of starch/ethylene vinyl alcohol copolymers/coir biocomposites. *Bioresour. Technol.* **100**, 5196–5202.

35. Van De Velde K, Kiekens P. 2002. Thermal degradation of flax: The determination of kinetic parameters with thermogravimetric analysis. *J. Appl. Polym. Sci.* **83**, 2634–2643.
36. Hornsby PR., Hinrichsen E., Tarverdi K. 1997. Preparation and properties of polypropylene composites reinforced with wheat and flax straw fibres Part II Analysis of composite microstructure and mechanical properties. *J. Mater. Sci.* **32**, 1009–1015.
37. Barkoula NM, Garkhail SK, Peijs T. 2010. Effect of compounding and injection molding on the mechanical properties of flax fiber polypropylene composites. *J. Reinf. Plast. Compos.* **29**, 1366–1385.
38. Stamboulis A, Baillie C, Peijs T. 2001. Effects on environmental conditions on mechanical and physical properties of flax fibers. *Compos. Part A Appl. Sci. Manuf.* **32**, 1105–1115.
39. Harish S, Michael DP, Bensely A, Lal DM, Rajadurai A. 2009. Mechanical property evaluation of natural fiber coir composite. *Mater. Charact.* **60**, 44–49.
40. Biswas S, Kindo S, Patnaik A. 2011. Effect of fiber length on mechanical behavior of coir fiber reinforced epoxy composites. *Fibers Polym.* **12**, 73–78.
41. Ayrimis N, Jarusombuti S, Fueangvivat V, Bauchongkol P, White RH. 2011. Coir fiber reinforced polypropylene composite panel for automotive interior applications. *Fibers Polym.* **12**, 919–926.
42. Monteiro SN, Terrones LAH, D’Almeida JRM. 2008. Mechanical performance of coir fiber/polyester composites. *Polym. Test.* **27**, 591–595.
43. Haque MM, Hasan M, Islam MS, Ali ME. 2009. Physico-mechanical properties of chemically treated palm and coir fiber reinforced polypropylene composites. *Bioresour. Technol.* **100**, 4903–4906.
44. Hill CAS, Khalil HPSA. 2000. Effect of fiber treatments on mechanical properties of coir or oil palm fiber reinforced polyester composites. *Journal of Applied Polymer Science*, **78**, 1685–1697.
45. Tomczak F, Sydenstricker THD, Satyanarayana KG. 2007. Studies on lignocellulosic fibers of Brazil. Part II: Morphology and properties of Brazilian coconut fibers. *Compos. Part A Appl. Sci. Manuf.* **38**, 1710–1721.

46. Satyanarayana K, Sukumaran K, Kulkarni A, Pillai S, Rohatgi P. 1986. Fabrication and properties of natural fibre-reinforced polyester composites. *Composites* **17**, 329–333.
47. Ashter SA. 2016. *Introduction to bioplastics engineering*. Merrimack, USA.
48. Pilla S. 2011. *Handbook of bioplastics and biocomposites engineering applications*. Wisconsin, USA.
49. Hinchcliffe SA, Hess KM, Srubar W V. 2016. Experimental and theoretical investigation of prestressed natural fiber-reinforced polylactic acid (PLA) composite materials. *Compos. Part B Eng.* **95**, 346–354.
50. Baghaei B, Skrifvars M, Berglin L. 2013. Manufacture and characterisation of thermoplastic composites made from PLA/hemp co-wrapped hybrid yarn prepregs. *Compos. Part A Appl. Sci. Manuf.* **50**, 93–101.
51. Ferreira RTL, Amatte IC, Dutra TA, Bürger D. 2017. Experimental characterization and micrography of 3D printed PLA and PLA reinforced with short carbon fibers. *Compos. Part B Eng.* **124**, 88–100.
52. Tian X, Liu T, Wang Q, Dilmurat A, Li D, Ziegmann G. 2017. Recycling and remanufacturing of 3D printed continuous carbon fiber reinforced PLA composites. *J. Clean. Prod.* **142**, 1609–1618.
53. Oksman K, Skrifvars M, Selin JF. 2003. Natural fibres as reinforcement in polylactic acid (PLA) composites. *Compos. Sci. Technol.* **63**, 1317–1324.
54. Murariu M, Dubois P. 2016. PLA composites: From production to properties. *Adv. Drug Deliv. Rev.* **107**, 17–46.
55. [www.european-bioplastics.org](http://www.european-bioplastics.org). *Fecha de búsqueda: Abril 2018*.
56. EN 13432:2001. Envases y embalajes. Requisitos de los envases y embalajes valorizables mediante compostaje y biodegradación. Programa de ensayo y criterios de evaluación para la aceptación final del envase o embalaje.
57. EN 14995:2007. Plásticos. Evaluación de la compostabilidad. Programa de ensayo y especificaciones.
58. ISO 17088: 2012. Specifications for compostable plastics.

59. ASTM D-6400-12. Standard specification for labeling of plastics designed to be aerobically composted in municipal or industrial facilities.
60. Remar. 2011. Introducción a los bioplásticos. *Red Energ. y Medio Ambiente*.
61. Averous L, Pollet E. 2012. Green energy and technology. In *Environmental silicate nanocomposites*, **2**, 1–28. London, UK.
62. Kumar S, Thakur K. 2017. Bioplastics - classification, production and their potential food applications. *J. Hill Agric.* **8**, 118.
63. Thuwall M, Boldizar A, Rigdahl M. 2006. Extrusion processing of high amylose potato starch materials. *Carbohydr. Polym.* **65**, 441–446.
64. Okada M. 2002. Chemical Syntheses of biodegradable polymers. *Prog. Polym. Sci.* **27**, 87–133.
65. Raija A. 2003. *Novel Food Packaging Techniques*. Abington, Cambridge: Woodhead Pub Ltd.
66. Taylor P, Desroches M, Escouvois M, Auvergne R. 2014. From Vegetable Oils to Polyurethanes: Synthetic Routes to Polyols and Main Industrial Products. *Polymer Reviews*, **52**, 38-79
67. Yu J. 2007. Microbial Production of Bioplastics from Renewable Resources. In *Bioprocessing for Value-Added Products from Renewable Resources*, pp. 585–610. Amsterdam: Elsevier B.V.
68. Volova TG, Gladyshev MI, Trusova MY, Zhila NO, Kartushinskaya M V. 2004. Degradation of bioplastics in natural environment. *Dokl. Biol. Sci.* **397**, 330–2.
69. Siracusa V, Lotti N, Munari A, Dalla Rosa M. 2015. Poly(butylene succinate) and poly(butylene succinate-co-adipate) for food packaging applications: Gas barrier properties after stressed treatments. *Polym. Degrad. Stab.* **119**, 35–45.
70. Phua YJ, Lau NS, Sudesh K, Chow WS, Mohd Ishak ZA. 2012. Biodegradability studies of poly(butylene succinate)/organo-montmorillonite nanocomposites under controlled compost soil conditions: Effects of clay loading and compatibiliser. *Polym. Degrad. Stab.* **97**, 1345–1354.

71. Mülhaupt R. 2013. Green polymer chemistry and bio-based plastics: Dreams and reality. *Macromol. Chem. Phys.* **214**, 159–174.
72. [www.braskem.com/site.aspx/How-it-is-produced](http://www.braskem.com/site.aspx/How-it-is-produced). *Fecha búsqueda Abril 2018*.
73. Iles A, Martin AN. 2013. Expanding bioplastics production: Sustainable business innovation in the chemical industry. *J. Clean. Prod.* **45**, 38–49.
74. European Bioplastics Report. Bioplastics market data 2017.
75. Peelman N, Ragaert P, De Meulenaer B, Adons D, Peeters R, Cardon L, Van Impe F, Devlieghere F. 2013. Application of bioplastics for food packaging. *Trends Food Sci. Technol.* **32**, 128–141.
76. Siracusa V, Rocculi P, Romani S, Rosa MD. 2008. Biodegradable polymers for food packaging: a review. *Trends Food Sci. Technol.* **19**, 634–643.
77. Bledzki AK, Reihmane S, Gassan J. 1996. Properties and modification methods for vegetable fibers for natural fiber composites. *J. Appl. Polym. Sci.* **59**, 1329–1336.
78. Van de Weyenberg I, Chi Truong T, Vangrimde B, Verpoest I. 2006. Improving the properties of UD flax fibre reinforced composites by applying an alkaline fibre treatment. *Compos. Part A Appl. Sci. Manuf.* **37**, 1368–1376.
79. Li X, Tabil LG, Panigrahi S. 2007. Chemical treatments of natural fiber for use in natural fiber-reinforced composites: A review. *J. Polym. Environ.* **15**, 25–33.
80. Gonzalez A V, Cervantes-Uc JM, Olayo R, Herrera-Franco PJ. 1999. Effect of fiber surface treatment on the fiber-matrix bond strength of natural fiber reinforced composites. *Compos. Part B Eng.* **30**, 309–320.
81. Mohanty AK, Misra M, Dreal LT. 2001. Surface modifications of natural fibres and performance of the resulting biocomposite: An overview. *Compos. Interfaces*, **8**:5, 313–343.
82. Garcia-Jaldon C, Dupeyre D, Vignon MR. 1998. Fibres from semi-retted hemp bundles by steam explosion treatment. *Biomass and Bioenergy* **14**, 251–260.
83. Joseph K, Thomast S, Pavithran C. 1996. Effect of chemical treatment on the tensile properties of short sisal fibre-reinforced polyethylene composites. *Polymer*. **144**, 32–3861.

84. Sgriecia N, Hawley MC, Misra M. 2008. Characterization of natural fiber surfaces and natural fiber composites. *Compos. Part A Appl. Sci. Manuf.* **39**, 1632–1637.
85. Ray D, Sarkar BK, Rana AK, Bose NR. 2001. Effect of alkali treated jute fibers on composite properties. *Bull. Mater. Sci.* **24**, 129.
86. Jacob M, Thomas S, Varughese KT. 2004. Mechanical properties of sisal/oil palm hybrid fiber reinforced natural rubber composites. *Compos. Sci. Technol.* **64**, 955–965.
87. Mishra S, Mohanty AK, Drzal LT, Misra M, Parija S, Nayak SK, Tripathy SS. 2003. Studies on mechanical performance of biofibre/glass reinforced polyester hybrid composites. *Compos. Sci. Technol.* **63**, 1377–1385.
88. Chollakup R, Smitthipong W, Kongtud W, Tantatherdtam R. 2013. Polyethylene green composites reinforced with cellulose fibers (coir and palm fibers): Effect of fiber surface treatment and fiber content. *J. Adhes. Sci. Technol.* **27**, 1290–1300.
89. Cao Y, Chang F, Chui Y, Xiao H. 2012. Characterization of flax fibres modified by alkaline, enzyme and steam-heat treatments. *Bioresources* **7**, 4109–4121.
90. Van de Weyenberg I, Ivens J, De Coster A, Kino B, Baetens E, Verpoest I. 2003. Influence of processing and chemical treatment of flax fibres on their composites. *Compos. Sci. Technol.* **63**, 1241–1246.
91. Sarkar BK, Ray D. 2004. Effect of the defect concentration on the impact fatigue endurance of untreated and alkali treated jute-vinylester composites under normal and liquid nitrogen atmosphere. *Compos. Sci. Technol.* **64**, 2213–2219.
92. Agrawal R, Saxena N., Sharma K., Thomas S, Sreekala M. 2000. Activation energy and crystallization kinetics of untreated and treated oil palm fibre reinforced phenol formaldehyde composites. *Mater. Sci. Eng. A* **277**, 77–82.
93. Valadez-Gonzalez A, Cervantes-Uc J, Olayo R, Herrera-Franco P. 1999. Chemical modification of henequén fibers with an organosilane coupling agent. *Compos. Part B Eng.* **30**, 321–331.
94. Xie Y, Hill CAS, Xiao Z, Militz H, Mai C. 2010. Silane coupling agents used for natural fiber/polymer composites: A review. *Compos. Part A Appl. Sci. Manuf.* **41**, 806–819.



95. Yu T, Ren J, Li S, Yuan H, Li Y. 2010. Effect of fiber surface-treatments on the properties of poly(lactic acid)/ramie composites. *Compos. Part A Appl. Sci. Manuf.* **41**, 499–505.
96. Gyoung J, Young S, Jin S, Hyun G, Hyeun J. 2010. Effects of chemical treatments of hybrid fillers on the physical and thermal properties of wood plastic composites. *Compos. Part A Appl. Sci. Manuf.* **41**, 1491–1497.
97. Van Den Oever M, Peijs T. 1998. Continuous-glass-fibre-reinforced polypropylene composites II. Influence of maleic-anhydride modified polypropylene on fatigue behaviour. *Compos. Part A Appl. Sci. Manuf.* **29**, 227–239.
98. Gassan J, Bledzki AK. 1997. The influence of fiber-surface treatment on the mechanical properties of jute-polypropylene composites. *Compos. Part A Appl. Sci. Manuf.* **28**, 1001–1005.
99. Joseph P V., Joseph K, Thomas S, Pillai CKS, Prasad VS, Groeninckx G, Sarkissova M. 2003. The thermal and crystallisation studies of short sisal fibre reinforced polypropylene composites The thermal and crystallisation studies of short sisal fibre. *Compos. Part A Appl. Sci. Manuf.* **34**, 253–266.
100. Paul A, Joseph K, Thomas S. 1997. Effect of surface treatments on the electrical properties of low-density polyethylene composites reinforced with short sisal fibers. *Compos. Sci. Technol.* **57**, 67–79.
101. La Mantia FP, Morreale M. 2011. Green composites: A brief review. *Compos. Part A Appl. Sci. Manuf.* **42**, 579–588.
102. Sengupta R, Chakraborty S, Bandyopadhyay S, Dasgupta S, Mukhopadhyay R, Auddy K, Deuri a S. 2007. A Short Review on Rubber / Clay Nanocomposites With Emphasis on Mechanical Properties. *Engineering* **47**, 21–25.
103. Sreekala MS, Kumaran MG, Thomas S. 2002. Water sorption in oil palm ® ber reinforced phenol formaldehyde composites. *Compos. Part A Appl. Sci. Manuf.* **33**, 763–777.
104. Sreekala M, Kumaran M, Joseph S, Jacob M, Thomas S. 2000. Oil palm fibre reinforced phenol formaldehyde composites: influence of fibre surface modifications on the mechanical performance. *Appl. Compos. Mater.* **7**, 295–329.



105. Sreekala MS, Thomas S. 2003. Effect of fibre surface modification on water-sorption characteristics of oil palm fibres. *Compos. Sci. Technol.* **63**, 861–869.
106. Manikandan Nair K, Thomas S, Groeninckx G. 2001. Thermal and dynamic mechanical analysis of short sisal fibre reinforced polystyrene composites. *Compos. Sci. Technol.* **61**, 2519.
107. Pietak A, Korte S, Tan E, Downard A, Staiger MP. 2007. Atomic force microscopy characterization of the surface wettability of natural fibres. *Appl. Surf. Sci.* **253**, 3627–3635.
108. Alix S, Lebrun L, Marais S, Philippe E, Bourmaud A, Baley C, Morvan C. 2012. Pectinase treatments on technical fibres of flax: Effects on water sorption and mechanical properties. *Carbohydr. Polym.* **87**, 177–185.
109. M.A. Semsarzadeh. 1986. Fibres matrix interactions in jute reinforced polyester resin. *Polym. Compos.* **7**, 23–25.
110. Haig Zeronian S, Kawabata H, Alger KW. 1990. Factors Affecting the Tensile Properties of Nonmercerized and Mercerized Cotton Fibers. *Text. Res. J.* **60**, 179–183.
111. Satyanarayana KG, Arizaga GGC, Wypych F. 2009. Biodegradable composites based on lignocellulosic fibers-An overview. *Prog. Polym. Sci.* **34**, 982–1021.
112. Mukhopadhyay S, Fangueiro R. 2009. Physical modification of natural fibers and thermoplastic films for composites - A review. *J. Thermoplast. Compos. Mater.* **22**, 135–162.
113. Marais S, Gouanvé F, Bonnesoeur A, Grenet J, Poncin-Epaillard F, Morvan C, Métayer M. 2005. Unsaturated polyester composites reinforced with flax fibers: Effect of cold plasma and autoclave treatments on mechanical and permeation properties. *Compos. Part A Appl. Sci. Manuf.* **36**, 975–986.
114. Ayrimis N, Jarusombuti S, Fueangvivat V, Bauchongkol P. 2011. Effect of thermal-treatment of wood fibres on properties of flat-pressed wood plastic composites. *Polym. Degrad. Stab.* **96**, 818–822.
115. Conrads H, Schmidt M. 2000. Plasma generation and plasma resources. *Plasma Sources Sci. Technol.* **9**, 441–454.

116. Braithwaite NSJ. 2000. Introduction to gas discharges. *Plasma Sources Sci. Technol.* **9**, 517–527.
117. Tendero C, Tixier C, Tristant P, Desmaison J, Leprince P. 2006. Atmospheric pressure plasmas: A review. *Spectrochim. Acta - Part B At. Spectrosc.* **61**, 2–30.
118. Ragoubi M, Bienaimé D, Molina S, George B, Merlin A. 2010. Impact of corona treated hemp fibres onto mechanical properties of polypropylene composites made thereof. *Ind. Crops Prod.* **31**, 344–349.
119. Bozaci E, Sever K, Sarikanat M, Seki Y, Demir A, Ozdogan E, Tavman I. 2013. Effects of the atmospheric plasma treatments on surface and mechanical properties of flax fiber and adhesion between fiber-matrix for composite materials. *Compos. Part B Eng.* **45**, 565–572.
120. Kafi AA, Magniez K, Fox BL. 2011. A surface-property relationship of atmospheric plasma treated jute composites. *Compos. Sci. Technol.* **71**, 1692–1698.
121. Ventura H, Claramunt J, Navarro A, Rodriguez-Perez MA, Ardanuy M. 2016. Effects of wet/dry-cycling and plasma treatments on the properties of flax nonwovens intended for composite reinforcing. *Materials.* **9**, 1–18.
122. Sever K, Erden S, Gülec HA, Seki Y, Sarikanat M. 2011. Oxygen plasma treatments of jute fibers in improving the mechanical properties of jute/HDPE composites. *Mater. Chem. Phys.* **129**, 275–280.
123. Jovancic P, Molina R, Bertran E, Jovic D, Julia MR, Erra P. 2007. Wool surface modification and its influence on related functional properties. In *Polymer Surface Modification and its influence on related functional properties*, pp. 139–156. K.L. Mittal.
124. Mori M. 2009. Effects of Ar-plasma irradiation on dyeing and anti-felting properties of wool fibers. In *Polymer Surface Modification: Relevance to adhesion*, pp. 77–94. K.L. Mittal.
125. Enciso B, Abenojar J, Martínez MA. 2017. Influence of plasma treatment on the adhesion between a polymeric matrix and natural fibres. *Cellulose* , 1791–1801.

126. Saiz-Jimenez C. 1997. Biodeterioration vs biodegradation: The role of microorganisms in the removal of pollutants deposited on historic buildings. *Int. Biodeterior. Biodegrad.* **40**, 225–232.
127. Edwards SJ, Kjellerup B V. 2013. Applications of biofilms in bioremediation and biotransformation of persistent organic pollutants, pharmaceuticals/personal care products, and heavy metals. *Appl. Microbiol. Biotechnol.* **97**, 9909–9921.
128. Vidya Lakshmi C, Kumar M, Khanna S. 2008. Biotransformation of chlorpyrifos and bioremediation of contaminated soil. *Int. Biodeterior. Biodegrad.* **62**, 204–209.
129. Kozłowski R., Walentowska J. 2008. Role of biocides from plant origin in protection of natural fibers against biodeterioration. *FAO/ESCOPENA 2008 Int. Conf. flax other bast plants* 326–331.
130. Sand W. 1997. Microbial mechanisms of deterioration of inorganic substrates - A general mechanistic overview. *Int. Biodeterior. Biodegrad.* **40**, 183–190.
131. Lappin-Scott HM, William Costerton J. 1989. Bacterial biofilms and surface fouling. *Biofouling* **1**, 323–342.
132. Michiels KW, Croes CL, Vanderleyden J. 1991. Two different modes of attachment of *Azospirillum brasilense* Sp7 to wheat roots. *J. Gen. Microbiol.* **137**, 2241–2246.
133. Characklis W, Marshall K. 1990. *Biofilms*. New York: John Wiley and sons.
134. Baker KH, Herson DS. 1994. *Bioremediation*. New York, USA: McGrawHill.
135. Garrett TR, Bhakoo M, Zhang Z. 2008. Bacterial adhesion and biofilms on surfaces. *Prog. Nat. Sci.* **18**, 1049–1056.
136. Laroussi M, Mendis DA, Rosenberg M. 2003. Plasma interaction with microbes. *New J. Phys.* **5**.
137. Laroussi M. 2002. Non-Thermal Decontamination of Biological Media by Atmospheric Pressure Plasmas: Review, Analysis, and Prospects. *IEEE Trans. Plasma Sci.* **30**, 1409–1415.
138. Locke BR, Sato M, P.Sunka, Hoffmann MR, Chang JS. 2006. Electrohydraulic discharge and nonthermal plasma for water treatment. *Ind. Eng. Chem. Res.* **43**, 882–905.

139. Lerouge S, Wertheimer MR, Yahia L. 2001. Plasma sterilization: A review of parameters, mechanisms, and limitations. *Plasmas Polym.* **6**, 175–188.
140. Modelli A, Rondinelli G, Scandola M, Mergaert J, Cnockaert MC. 2004. Biodegradation of chemically modified flax fibers in soil and in vitro with selected bacteria. *Biomacromolecules* **5**, 596–602.
141. Lednická D, Mergaert J, Cnockaert MC, Swings J. 2000. Isolation and identification of cellulolytic bacteria involved in the degradation of natural cellulosic fibres. *Syst. Appl. Microbiol.* **23**, 292–299.
142. Zhao D, Liu P, Pan C, Du R, Ping W, Ge J. 2016. Bacterial succession and metabolite changes during flax (*Linum usitatissimum* L.) retting with *Bacillus cereus* HDYM-02. *Sci. Rep.* **6**, 1–9.
143. Christopherson MR, Suen G, Bramhacharya S, Jewell KA, Aylward FO, Mead D, Brumm PJ. 2013. The Genome Sequences of *Cellulomonas fimi* and ‘*Cellvibrio gilvus*’ Reveal the Cellulolytic Strategies of Two Facultative Anaerobes, Transfer of ‘*Cellvibrio gilvus*’ to the Genus *Cellulomonas*, and Proposal of *Cellulomonas gilvus* sp. nov. *PLoS One*, **8**.
144. Lamed R, Naimark J, Morgenstern E, Bayer E a. 1987. Specialized cell-surface structures in cellulolytic bacteria. *J. Bacteriol.* **169**, 3792–3800.
145. Sánchez C. 2009. Lignocellulosic residues: Biodegradation and bioconversion by fungi. *Biotechnol. Adv.* **27**, 185–194.
146. Akin DE, Rigsby LL, Henriksson G, Eriksson KEL. 1998. Structural Effects on Flax Stems of Three Potential Retting Fungi. *Text. Res. J.* **68**, 515–519.
147. Henriksson G, Akin DE, Hanlin RT, Rodriguez C, Archibald DD, Rigsby LL, Eriksson KEL. 1997. Identification and retting efficiencies of fungi isolated from dew-retted flax in the United States and Europe. *Appl. Environ. Microbiol.* **63**, 3950–3956.
148. Tien M, Kirk TK. 1983. Lignin-Degrading Enzyme from the Hymenomycete *Phanerochaete chrysosporium* Burds. *Science*. **221**, 661–663.

---

## **Capítulo 3:**

# **MATERIALES Y PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL**

---



## Índice

<b>3.1. Introducción.....</b>	<b>71</b>
<b>3.2. Materiales.....</b>	<b>72</b>
3.2.1. Matrices .....	72
3.2.2. Fibras naturales .....	75
<b>3.3. Tratamientos superficiales .....</b>	<b>78</b>
3.3.1. Plasma de baja presión (LPP) .....	78
3.3.2. Plasma atmosférico con antorcha (APPT) .....	80
3.3.3. Tratamientos alcalinos .....	81
3.3.4. Tratamiento con silano.....	81
<b>3.4. Procedimiento Experimental.....</b>	<b>81</b>
3.4.1. Preparación de los composites de fibra corta.....	81
3.4.2. Preparación de los composites de fibra larga.....	83
3.4.3. Biodeterioro .....	83
3.4.3.1. Soil Burial Test .....	83
3.4.3.2. Actividad bacteriana .....	84
<b>3.5. Análisis y técnicas de caracterización.....</b>	<b>86</b>
3.5.1. Medidas de ángulo de contacto.....	86
3.5.2. Propiedades mecánicas .....	87
3.5.2.1. Ensayo de tracción .....	87
3.5.2.2. Ensayo de flexión .....	87
3.5.2.3. Ensayo de pull out.....	88
3.5.2.4. Ensayo de pelado .....	89
3.5.3. Ensayos de absorción de agua .....	90
3.5.4. Calorimetría diferencial de barrido (DSC) .....	91
3.5.5. Análisis termogravimétrico (TGA).....	92
3.5.6. Espectroscopía fotoelectrónica de Rayos X (XPS) .....	93
3.5.7. Microscopía electrónica de barrido (SEM).....	94
3.5.8. Espectroscopía ultravioleta (UV).....	95

3.5.9. Espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier mediante reflectancia total atenuada (FTIR-ATR).....	96
<b>3.6. Bibliografía .....</b>	<b>97</b>



# Capítulo 3:

## MATERIALES Y PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

### 3.1. INTRODUCCIÓN

En este capítulo se realiza una descripción de los materiales utilizados con sus principales características y propiedades, así como los métodos de fabricación empleados, ensayos realizados y técnicas de caracterización de los materiales compuestos reforzados con fibras naturales.

Con el fin de conseguir una mejora en la adhesión entre las fibras naturales y diferentes matrices poliméricas, las fibras fueron sometidas a diferentes tratamientos superficiales, siendo los de mayor relevancia en la presente tesis los tratamientos de plasma. El tratamiento de plasma de baja presión (LPP) se realizó sobre las fibras naturales cortas. Sobre las fibras largas, además de éste último, se pudo llevar a cabo el tratamiento de plasma atmosférico con antorcha (APPT). La mejor adhesión entre fibra y matriz permite obtener un material compuesto con mejores propiedades mecánicas manteniendo las ventajas que aportan las fibras naturales.

La energía superficial de las matrices empleadas, se calculó a partir de medidas de ángulo de contacto realizadas con diferentes líquidos de ensayo. Los principales cambios químicos inducidos por los tratamientos de plasma o durante procesos de envejecimiento, se evaluaron mediante espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS), espectroscopía infrarroja de reflectancia total atenuada por transformada de Fourier (FTIR-ATR) y espectroscopía ultravioleta (UV) mientras que las modificaciones morfológicas se analizaron mediante microscopía electrónica de barrido (SEM). Las propiedades térmicas se estudiaron mediante calorimetría diferencial de barrido (DSC) y análisis termogravimétrico (TGA) y las propiedades mecánicas mediante ensayos de tracción, flexión, pelado y pull-out. Por último, se analizó el carácter biodegradable de cada composite mediante el ensayo “soil burial” (enterramiento de los materiales bajo tierra) y la actividad microbiana, tanto propia de las fibras como su comportamiento frente a bacterias atacantes.

## 3.2. MATERIALES

### 3.2.1. MATRICES

Para la fabricación de los materiales compuestos se emplearon tres matrices termoplásticas, polietileno de baja densidad (LDPE), DOW 782 E, suministrado por Dow Chemical (Madrid, España), polietileno verde de baja densidad (GPE), SPB208 proporcionado por Braskem (San Paulo, Brasil) y polibutilén succinato (PBS), cuyo proveedor fue TNJ Chemical Industry (Hefei, China). Las principales propiedades proporcionadas por los fabricantes se muestran en la Tabla 3.1.

Tabla 3.1: Principales propiedades de las matrices termoplásticas

	LDPE	GPE	PBS
$\sigma_{\max}$ (MPa)	10.5	10	35-41
Elongación (%)	700	139	100-200
Densidad (g/cm <sup>3</sup> )	0.923	0.923	1.26

El PBS es un poliéster alifático biodegradable sintético de origen petroquímico cuya estructura se puede ver en la Figura 3.1. Se obtiene por combinación del diol 1,4-butanodiol con el ácido succínico y su característica biodegradable es debida a su tendencia a hidrolizarse [1].

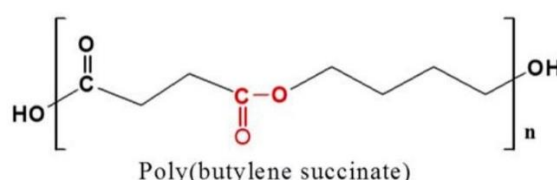


Figura 3.1: Estructura del PBS

Las tres matrices se caracterizaron térmicamente mediante DSC (ver procedimiento y equipo en el epígrafe 3.5.4) para obtener los valores de temperatura de fusión, entalpía de fusión y cristalinidad, cuyos resultados se muestran en la Tabla 3.2. Para el cálculo de la cristalinidad se utilizaron los valores de entalpía al 100% de cristalinidad de 288 J/g para el LDPE, 293J/g para el GPE y 110.3 J/g para el PBS [2].

Tabla 3.2: Principales propiedades térmicas de las matrices termoplásticas

	LDPE	GPE	PBS
<b>T<sub>f</sub> (°C)</b>	113.64	113.70	106.28
<b>ΔH (J/g)</b>	99.55	49.93	38.32
<b>Cristalinidad (%)</b>	34.56	17.04	34.84

La energía superficial de cada matriz se calculó a partir de medidas de ángulo de contacto utilizando el método de cálculo de Owens-Wendt-Rabel-Kaelble (OWRK) [3] (ver epígrafe 3.5.1).

La aproximación de OWRK proporciona información sobre el carácter hidrofílico de los materiales, lo que se puede traducir en la capacidad de mojado de los mismos. En la Figura 3.2 se muestran los resultados de energía superficial para los tres polímeros.

Figura 3.2: Energía superficial de las matrices poliméricas

Como se puede observar, la componente polar de las tres matrices es mínima, por lo que se comprueba el carácter hidrófobo de los tres polímeros.

Por último se caracterizaron las matrices mediante FTIR (ver epígrafe 3.5.9) para identificar los grupos funcional principales. Los espectros obtenidos para el LDPE y el GPE fueron iguales al tratarse en los dos casos del mismo compuesto y únicamente diferir en su fuente de obtención (petroquímica o renovable). Las bandas de absorción encontradas en las

matrices de polietileno se corresponden con las vibraciones asociadas a los grupos  $-\text{CH}_2-$ , a  $720$  y  $1468\text{ cm}^{-1}$ , y  $-\text{CH}-$ , a  $2851$  y  $2920\text{ cm}^{-1}$ , como se observa en la Figura 3.3.

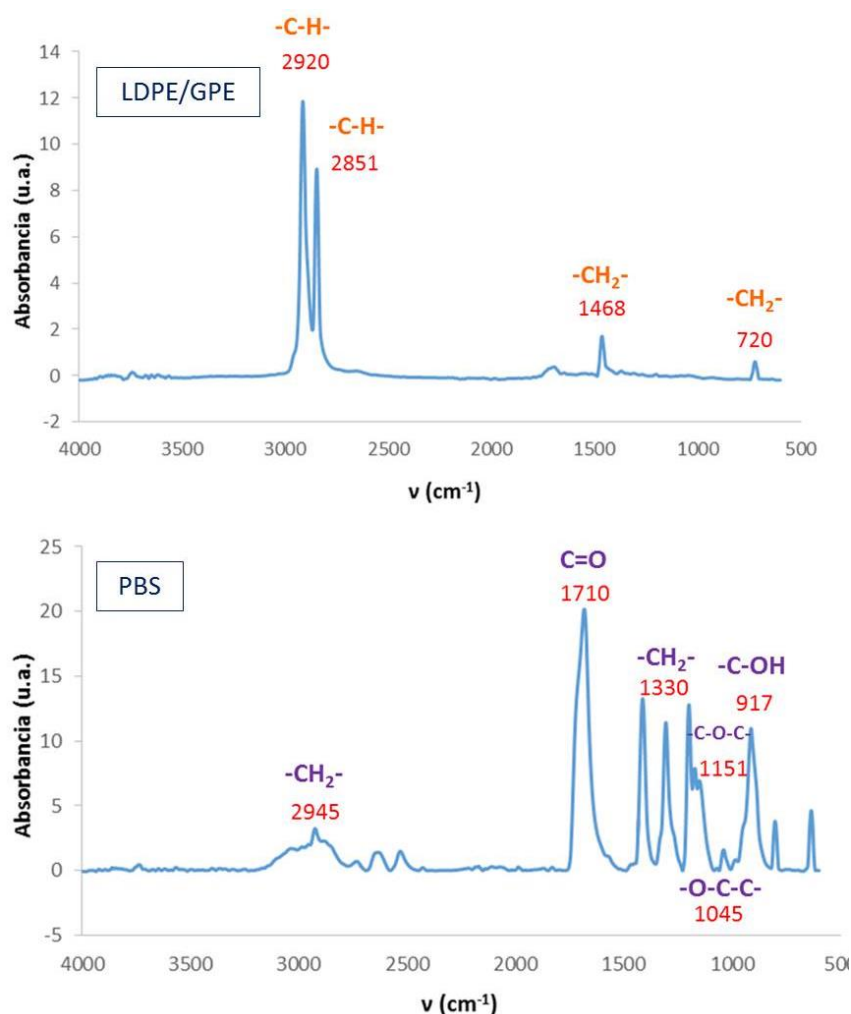


Figura 3.3: Espectros FTIR de las matrices LDPE, GPE y PBS

En el PBS se pueden identificar seis bandas de absorción principales. La banda situada a  $917\text{ cm}^{-1}$  se corresponde con el enlace  $-\text{C-OH}-$  de los ácidos carboxílicos. El pico situado a  $1045\text{ cm}^{-1}$  se atribuye al grupo  $-\text{O-C-C-}$  y el encontrado a  $1151\text{ cm}^{-1}$  se asocia a los grupos  $-\text{C-O-C-}$  presentes en los enlaces éster del PBS. Las bandas encontradas a  $1330$  y  $2945\text{ cm}^{-1}$  se asigna a los grupos  $-\text{CH}_2-$  pertenecientes a la cadena principal del PBS [4] y la banda a  $1710\text{ cm}^{-1}$  pertenece al enlace  $\text{C=O}$  de los grupos éster del PBS [1].

### 3.2.2. FIBRAS NATURALES

Como refuerzo de los materiales compuestos se utilizaron fibras cortas de lino y coco y tejido unidireccional de lino. Las fibras cortas fueron suministradas por Procotex (Dottignies, Bélgica) siendo las de lino de una longitud media de 1 y de 10 mm y con aspecto de algodón y las de coco únicamente de 5 mm. El tejido unidireccional de lino, Biotex con un peso de 275 g/m<sup>2</sup>, fue proporcionado por Easy Composites (Staffordshire, Reino Unido). En la Figura 3.4 se pueden ver los tres tipos de refuerzo.



Figura 3.4: Refuerzos de (a) fibra corta de lino, (b) fibra corta de coco y (c) tejido unidireccional de lino

Las fibras naturales son estructuras lignocelulósicas compuestas principalmente por celulosa, hemicelulosa y lignina, y en menor medida pueden contener pectinas, ceras, proteínas, cenizas, taninos y sales inorgánicas. En la Tabla 3.3 [5] se puede ver la composición principal de las fibras de lino y de coco.

Tabla 3.3: Composición principal de las fibras de lino y coco

Fibra	Celulosa (%)	Hemicelulosa (%)	Lignina (%)
<b>Lino</b>	71-81	18.6-20.6	2.2-3.0
<b>Coco</b>	32-47	0.3-20.0	31-45.0

Las propiedades de cada tipo de fibra natural dependen, por tanto, de la composición de la misma, siendo el componente con mayor influencia la celulosa. La Tabla 3.4 muestra las principales propiedades mecánicas de las fibras de lino y coco [6,7].

Tabla 3.4: Propiedades mecánicas de las fibras de lino y coco

Fibra	Densidad (g/cm <sup>3</sup> )	Resistencia (MPa)	Módulo (GPa)	Elongación a rotura (%)
<b>Lino</b>	1.50-1.54	450-1500	27.6-38.0	1.5-3.2
<b>Coco</b>	1.15-1.45	106-175	1.3-6.0	15.0-59.9

La caracterización térmica de las fibras se llevó a cabo mediante análisis termogravimétrico (ver epígrafe 3.5.5). Los resultados permiten conocer a partir de qué temperatura las fibras comienzan a degradarse. Este factor es muy importante y afecta a la selección de las matrices de los futuros materiales compuestos, puesto que durante el proceso de fabricación, la temperatura no debe sobrepasar el valor de degradación de las fibras.

Figura 3.5: Análisis termogravimétrico de las fibras naturales de lino y coco

En la Figura 3.5 se observa que a 100°C hay una pequeña pérdida de peso que se corresponde con la pérdida de agua que de por sí y debido a su carácter hidrofílico poseen las fibras naturales. Desde ahí hasta aproximadamente 250 °C [8,9] el peso de ambas fibras se mantiene constante y a partir de esa temperatura las fibras comienzan a degradarse. Por lo tanto, esa es la temperatura máxima a la que las fibras naturales podrán estar sometidas durante cualquier proceso de fabricación.

Mediante FTIR (epígrafe 3.5.9) se analizó la composición de las fibras de lino y de coco, comprobando que las principales bandas de absorción se asignaban a los enlaces presentes en la celulosa, hemicelulosa y lignina y agua absorbida en la superficie tal y como se muestra en la

Figura 3.6. Los espectros obtenidos para la fibra corta de lino y el tejido unidireccional fueron iguales.

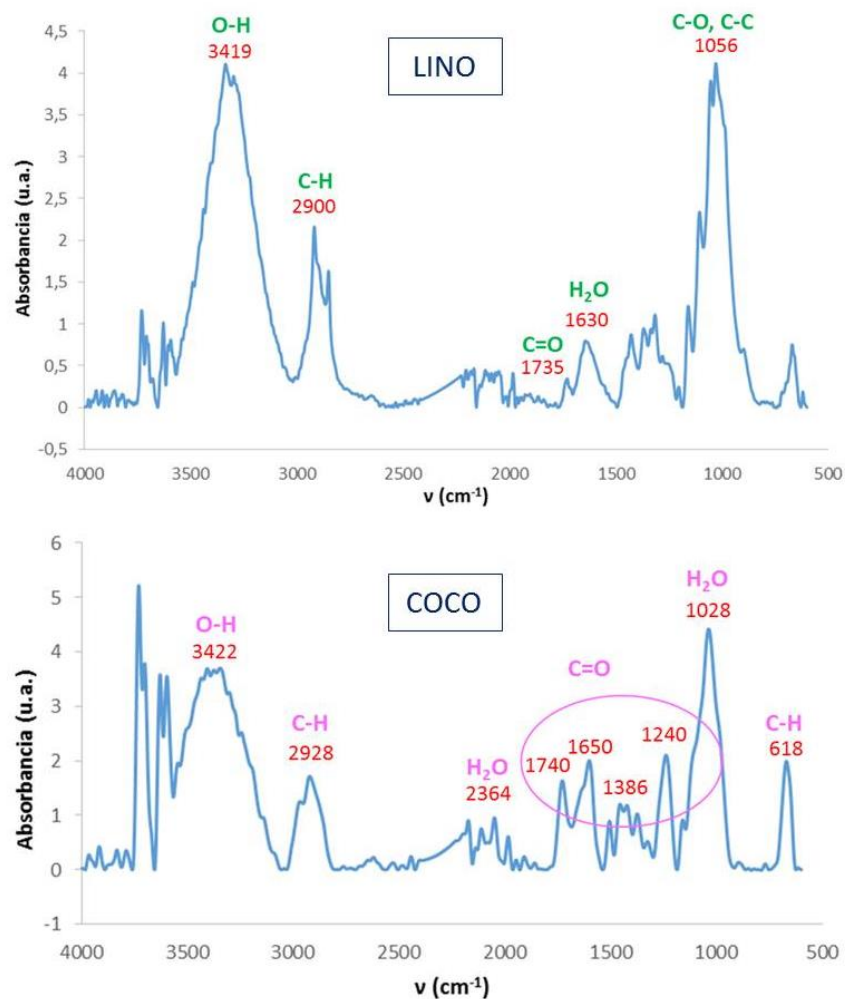


Figura 3.6: FTIR de las fibras naturales de lino y coco

Estos tres componentes están principalmente compuestos por ésteres, cetonas aromáticas y alcoholes con diferencias en el contenido de oxígeno de los grupos funcionales [10]. Las bandas situadas en torno a  $1740\text{ cm}^{-1}$  se asocian al enlace carbonilo (C=O) presente en los grupos acéticos de la hemicelulosa [11]. En torno a  $3420\text{ cm}^{-1}$  se encuentra la banda de absorción de los grupos hidroxilo (OH) de la celulosa y a  $2900\text{ cm}^{-1}$  los enlaces C-H. Ambas fibras presentan espectros muy similares debido a que los componentes, a diferencia de la cuantía de cada uno, son en esencia los mismos.



Por último el análisis morfológico de las fibras se llevó a cabo mediante SEM (ver epígrafe 3.5.7).

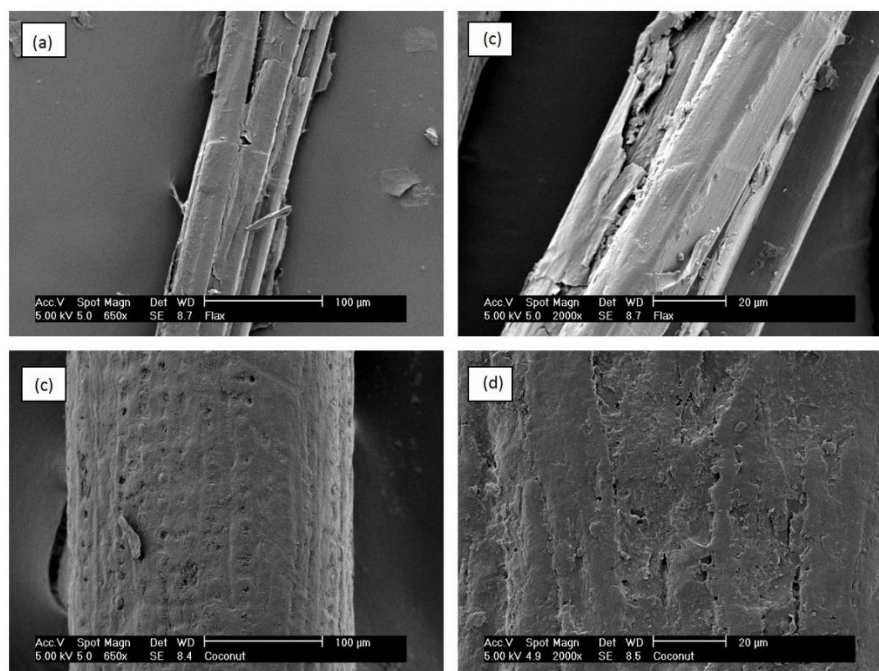


Figura 3.7: Micrografías de las fibras naturales de lino a) y b) y coco c) y d)

En la Figura 3.7 se observan las micrografías correspondientes a los dos tipos de fibras naturales, las imágenes a) y b) se corresponde con la fibra de lino y las imágenes c) y d) con la fibra de coco. Se midieron también los diámetros de ambas fibras en todas las micrografías obteniendo unos valores de entre 12 y 90 µm para la fibra de lino [12,13] y de entre 130 y 250 µm para la fibra de coco [14].

### 3.3. TRATAMIENTOS SUPERFICIALES

#### 3.3.1. PLASMA DE BAJA PRESIÓN (LPP)

El tratamiento superficial de plasma de baja presión (LPP) se realizó en una cámara Harrick Plasma Cleaner (Ithaca, NY, EE.UU), modelo PDC-002 (220 V, 50 Hz) cuyo esquema se muestra en la Figura 3.8. El gas empleado para producir el plasma fue aire y la presión en la cámara de 300 mtorr, la cual se consigue mediante una bomba de vacío conectada al sistema.

Este tipo de tratamiento de plasma es el adecuado para modificar la superficie de fibras cortas, ya que no hay un flujo directo que incida sobre ella, dispersándolas. En aquellos



materiales en los que las fibras se trataron con plasma de baja presión fue necesario optimizar previamente los parámetros del tratamiento, tiempo de residencia en la cámara de vacío y potencia empleada.

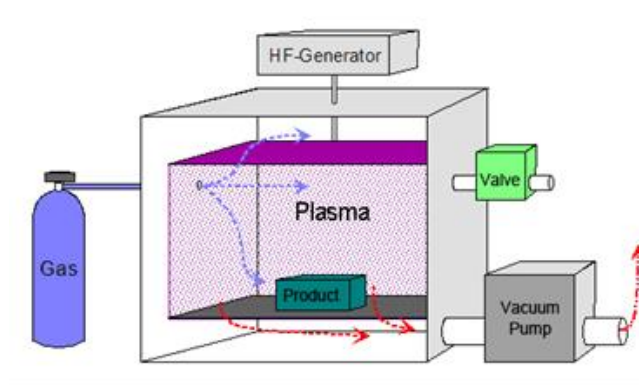


Figura 3.8: Esquema de funcionamiento de una cámara de plasma de baja presión

Para comparar la mojabilidad de las fibras se realizaron medidas de ángulo de contacto, antes y después del tratamiento. El proceso de optimización del tratamiento LPP se llevó a cabo sobre las fibras de lino dispuestas sobre una superficie plana, como se puede ver en la Figura 3.9 y esas condiciones óptimas (1 min de residencia en la cámara de vacío y a máxima potencia del equipo) se utilizaron también en la fibra de coco.



Figura 3.9: Disposición de las fibras de lino para las medidas de ángulo de contacto

A partir de las medidas de ángulo de contacto se puede obtener información de la variación de mojabilidad en función de las condiciones del tratamiento, lo que dará lugar a un mejor o peor mojado entre las fibras y la matriz.

### 3.3.2. PLASMA ATMOSFÉRICO CON ANTORCHA (APPT)

El tratamiento superficial mediante antorcha de plasma atmosférico (APPT) se llevó a cabo en un dispositivo de Plasmatreat GmbH (Steinghagen, Alemania) como el representado en la Figura 3.10 a temperatura ambiente y con una humedad relativa del 35-40%. El sistema trabaja a una frecuencia de 17 kHz y a una tensión de descarga de 20 kV. Está provisto de una antorcha rotatoria que gira a 1900 rpm a través de la cual el flujo de plasma es expedido a una presión de 2 bares.

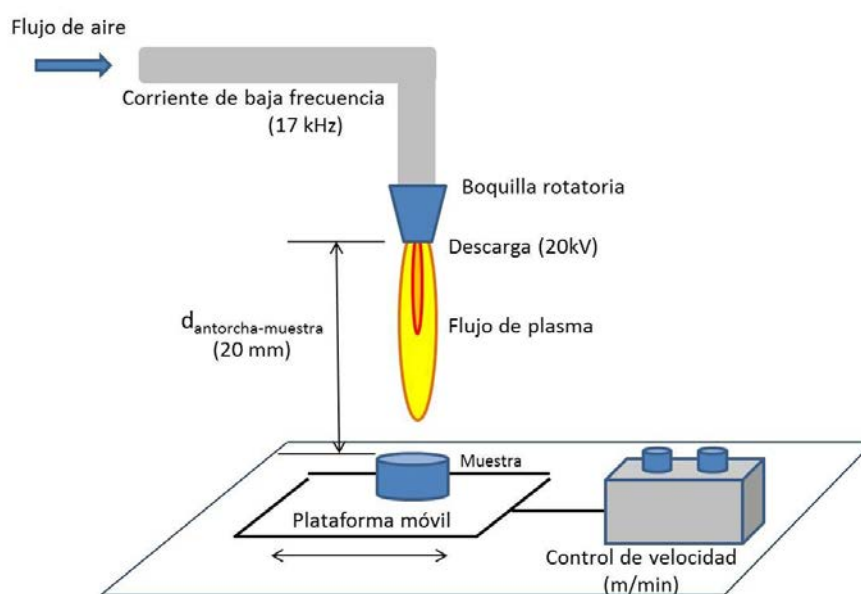


Figura 3.10: Esquema de funcionamiento del sistema de tratamiento APPT

Para la optimización del tratamiento APPT hay que definir dos parámetros de trabajo, la distancia entre tobera de la antorcha y muestra y el tiempo de permanencia de la muestra bajo el flujo de plasma, controlado por la velocidad de la plataforma donde está situada la muestra.

Las medidas de ángulo de contacto no se pudieron llevar a cabo debido a la gran capilaridad del tejido natural que absorbía completamente la gota de agua tan pronto era depositada. Por este motivo, la optimización del proceso se realizó de manera visual, definiendo en primer lugar la distancia entre la boquilla y la muestra de forma que las fibras no sufrieran ningún deterioro a simple vista y después la velocidad de la plataforma buscando un compromiso entre el efecto deseado por parte del tratamiento y la integridad de las fibras. Los parámetros finales fueron una velocidad de 2.5 m/min y una distancia entre muestra y boquilla de 20 mm. Por último, para confirmar que la fibra no había sido dañada por el tratamiento, se realizaron ensayos de tracción de la fibra sola antes y después del mismo, a una velocidad de ensayo de 5

mm/min y empleando una célula de carga de 50 N, corroborando que la resistencia máxima de tracción de las fibras de lino no había sido alterada.

### 3.3.3. TRATAMIENTOS ALCALINOS

Para obtener una comparativa de los resultados obtenidos con los tratamientos de plasma, con otros tratamientos químicos, más comúnmente empleados sobre fibras naturales, se realizaron dos tratamientos alcalinos. Los tratamientos se realizaron sobre tejido unidireccional de lino y éste fue sumergido en una disolución de NaOH al 5% en peso durante 1 h a 25°C en uno de los tratamientos y a 80 °C en el otro [15]. Posteriormente las fibras se lavaron con agua destilada y se secaron a temperatura ambiente.

### 3.3.4. TRATAMIENTO CON SILANO

Para el tratamiento de las fibras de lino con silano se utilizó el tetraetoxisilano (TEOS), en cuya fórmula se puede observar que contiene cuatro grupos hidrolizables (Figura 3.11). Fue proporcionado por ABCR GmbH & Co. KG (Karlsruhe, Alemania). Se preparó una disolución acuosa ajustando el pH del agua con ácido acético hasta un valor de 4. Posteriormente se adiciona el silano TEOS con una concentración del 1% en peso manteniéndolo en agitación durante 2 h. Tras la hidrólisis las fibras permanecieron inmersas en la disolución durante 1 h y por último se secaron a 60 °C en una estufa durante 24 h [16].

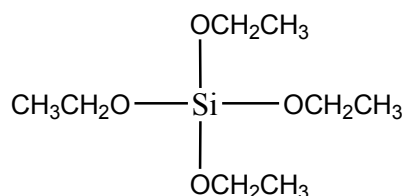


Figura 3.11: Tetraetoxisilano (TEOS;  $\text{C}_8\text{H}_{20}\text{O}_4\text{Si}$ )

## 3.4. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

### 3.4.1. PREPARACIÓN DE LOS COMPOSITES DE FIBRA CORTA

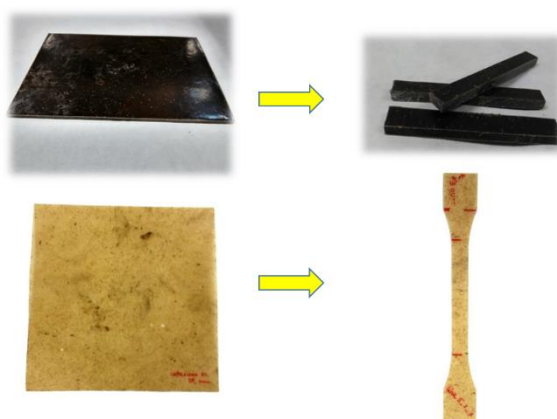
Los materiales compuestos de LDPE reforzados con fibras cortas, tanto de lino como de coco, se fabricaron en una mezcladora de rotores (Haake Rheomix 252, MA, EE.UU) cuyo volumen de mezcla es de  $69 \text{ cm}^3$ . Las mezclas se realizaron a una temperatura de 150 °C y un

tiempo de residencia en la cámara de 40 minutos, tiempo suficiente para que el par ejercido por los rotores sobre la mezcla permanezca estabilizado durante 10 minutos y la mezcla obtenida sea homogénea y con una buena dispersión de las fibras en la matriz. Un ejemplo de la mezcla resultante se muestra en la Figura 3.12.



**Figura 3.12: Mezcla obtenida de LDPE y fibras cortas de lino**

Las mezclas obtenidas se procesaron en una prensa de platos calientes (Fontune Presses TPB374, Barendrecht, Países Bajos) utilizando un marco de dimensiones definidas (300 x 300 mm) para obtener planchas de material compuesto de espesor controlado. Las probetas destinadas a ensayos de tracción se fabricaron con un espesor de 1 mm y aquellas que se sometieron a ensayos de flexión de 5 mm (Figura 3.13).



**Figura 3.13: Probetas de tracción y flexión a partir de las planchas de material compuesto**

El contenido de fibra se optimizó mediante la evaluación de las propiedades mecánicas obtenidas en ensayos de tracción (ver epígrafe 3.5.2.1) variando el contenido de refuerzo desde un 5 hasta un 40% en peso.

### **3.4.2. PREPARACIÓN DE LOS COMPOSITES DE FIBRA LARGA**

Los materiales compuestos con fibras largas se fabricaron usando como refuerzo tejido unidireccional de lino y como matrices, LDPE, GPE y PBS. La fabricación se llevó a cabo directamente en la misma prensa de platos calientes en la que se prensaron las mezclas de fibra corta (3.4.1). Se colocó una capa de tejido de lino entre dos láminas de la correspondiente matriz, previamente fabricadas a partir de granza de cada polímero, delimitando el espesor del composite final a 1 mm y manteniendo una relación en peso entre fibra y matriz de en torno al 30% de refuerzo, igual que el óptimo seleccionado en los materiales compuestos con fibra corta.

### **3.4.3. BIODETERIORO**

#### **3.4.3.1. Soil Burial Test**

El ensayo de enterramiento se llevó a cabo con materiales compuestos reforzados con lino, tanto con tejido unidireccional como con fibra corta (30% en peso), y con dos matrices diferentes de carácter “bio”, una matriz 100% biodegradable, PBS, y una que no lo es, GPE. En cada uno de los materiales se comparó el efecto de los tratamientos de plasma (LPP sobre las fibras cortas y APPT sobre el tejido unidireccional) sobre la velocidad de degradación, comparando cada material reforzado con fibras sin tratar con su homólogo tratado. También se analizó la influencia del tipo de fibra, corta o tejido, así como el tipo de matriz. En la Tabla 3.5 se muestra los diez materiales estudiados.

De cada uno de los diez materiales se prepararon tres probetas de dimensiones 40x20 mm y 1 mm de espesor y se pesaron antes de ser enterrados. La tierra se mantuvo húmeda durante todo el tiempo que duró el ensayo añadiendo la misma cantidad de agua cada tres días (20 ml). Los materiales se desenterraron a los 6, 13, 30, 60, 90, 120 y 150 días y se lavaron con abundante agua para eliminar al máximo los restos de tierra. Por último, se secaron en una estufa de vacío durante 2 h a una temperatura de entre 25 y 30 °C antes de realizar la pesada tras el enterramiento [17,18]. Se evaluó la pérdida de peso de cada material con el tiempo así como sus cambios morfológicos que fueron analizados mediante microscopia electrónica de barrido (SEM).

Tabla 3.5: Materiales sometidos al soil burial test

Material	Descripción
PBS	Polímero sin refuerzo
PBS-FC-ST	PBS reforzado con fibra corta de lino sin tratar
PBS-FC-LPP	PBS reforzado con fibra corta de lino LPP
PBS-FL-ST	PBS reforzado con tejido unidireccional de lino sin tratar
PBS-FL-APPT	PBS reforzado con tejido unidireccional de lino APPT
GPE	Polímero sin refuerzo
GPE-FC-ST	GPE reforzado con fibra corta de lino sin tratar
GPE-FC-LPP	GPE reforzado con fibra corta de lino LPP
GPE-FL-ST	GPE reforzado con tejido unidireccional de lino sin tratar
GPE-FL-APPT	GPE reforzado con tejido unidireccional de lino APPT

#### 3.4.3.2. Actividad bacteriana

Para el estudio del comportamiento de los materiales compuestos de lino frente a la degradación por contaminación microbiológica se utilizaron las actinobacterias Gram – positivas *Cellulosimicrobium cellulans* [19] suministradas, para crecimiento activo, por Colección Española de Cultivos y Cepas Tipo (Universidad de Valencia, España). Las bacterias se obtuvieron a partir de un gel neutralizador de acidez de hidróxido de aluminio y fueron aisladas por M.P. Lechevalier. Estas bacterias descomponen la quitina y la xantina y producen la encima hipoxantina fosfatasa. Las colonias individuales se recogen de las placas de agar y se cultivan en un medio de crecimiento adecuado (5 g de extracto de carne, 10 g de peptona, 5 g de NaCl, 1 l de agua destilada, pH = 7,2) ajustando la temperatura a 37 °C durante 48 h bajo atmosfera controlada de CO<sub>2</sub>.

Se realizaron dos experimentos diferentes. El objetivo del primer experimento es la comparación entre fibra corta y tejido unidireccional de lino. Para ello se depositaron 20 mg de cada tipo de fibra de lino en un tubo Falcon<sup>TM</sup> estéril y se sumergieron en 5 ml del medio rico en nutrientes descrito anteriormente. Las muestras se mantuvieron a 37 °C en un agitador orbital (150 rpm) durante distintos periodos de tiempo, permitiendo crecer cualquier microorganismo que pudiera existir en las fibras. Tras este período, el líquido se agitó nuevamente para permitir una correcta dispersión de la suspensión bacteriana. Se depositaron alícuotas de 150 µL sobre placas de agar en triple estría, procediéndose a una incubación adicional de 24 h según las

condiciones anteriormente descritas. El método de PCA (“Plate Counting Agar” o contaje por crecimiento en placa) permite calcular el número de colonias formadoras (CFU) a través de la siguiente fórmula:

$$\text{CFU/ml} = \text{Número de colonias por placa} \cdot \text{Factor dilución} / \text{ml sembrados}$$

Las condiciones experimentales seleccionadas se resumen en la Tabla 3.6 . Se realizaron 3 réplicas por condición.

**Tabla 3.6: Tiempos de crecimiento de los microorganismos presentes en las fibras**

Muestra	t en medio de cultivo	t en placa agar
	(h)	(h)
FC-ST / FC-LPP FL-ST / FL-APPT	0	24
	4	
	24	

En el segundo experimento se pretendió evaluar cómo influye el tipo de fibra de lino (corta o tejido unidireccional) y los tratamientos de plasma, en la adhesión y el crecimiento de las bacterias seleccionadas, *Cellulomonas*, tanto sobre las fibras como sobre los materiales compuestos de matriz de PBS.

En primer lugar, las placas de agar se sembraron en césped con 150  $\mu\text{l}$  de la solución bacteriana (previamente incubada durante 48 h a 37 °C) y se colocó una porción de aproximadamente 1  $\text{cm}^2$  de cada muestra, permitiendo a las colonias crecer durante 48 y 96 h, de esta manera se puede evaluar la presencia de un halo de inhibición. Por otro lado, y análogamente al caso descrito en el primer experimento, las muestras se colocaron inmersas en tubos Falcon<sup>TM</sup>, esta vez, en la disolución bacteriana a 37°C y bajo agitación. Posteriormente, las muestras se colocaron en placas de cultivo estériles en la disolución bacteriana ( $\text{OD}_{600} = 0.139$ ). También se sembraron, tras 24h de incubación bajo condiciones estándar, 20  $\mu\text{l}$  de la solución bacteriana con dilución 1/100 hasta  $\text{OD}_{600} = 0.039$  en placas de agar. Como muestra de control, se llevó a cabo el mismo protocolo sumergiendo las muestras en medio de cultivo sin adición de *Cellulomonas*.

Tras los ensayos, las muestras se preparan para poder ser analizadas mediante SEM de acuerdo al siguiente protocolo. Tras incubación se eliminó el medio bacteriano y las muestras

fueron lavadas por duplicado con una disolución tampón fosfatada. Se adicionó 1 ml de glutaraldehído como agente de fijado (5% p/v en disolución tampón). Tras 30 minutos, se eliminó el agente de fijado y se volvieron a lavar las muestras con la disolución tampón (x2). Por último se procedió a deshidratar los materiales con disoluciones de concentraciones crecientes de etanol-agua (10, 30, 50, 70, 90, 100% v/v) manteniendo la inmersión en cada disolución durante 15 minutos. El último paso de secado con etanol 100% se realizó por duplicado, y las muestras fueron finalmente secadas en estufa de vacío antes de su recubrimiento con oro para la visualización mediante SEM.

### 3.5. ANÁLISIS Y TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN

#### 3.5.1. MEDIDAS DE ÁNGULO DE CONTACTO

Para realizar las medidas de ángulo de contacto y calcular la energía superficial de las matrices de los materiales compuestos, se utilizó un goniómetro OCA 15 plus (DataPhysics, Neurtek Instruments, Eibar, España) utilizando el método experimental de la gota sésil con un volumen de gota de 2  $\mu$ l y midiendo el ángulo de cinco gotas por cada material y líquido, de acuerdo a la norma UNE EN 828:2013 [20]. Los líquidos de ensayo fueron agua desionizada, diiodometano y glicerol, cuyos valores de energía superficial ( $\gamma_T$ ) y componentes polar ( $\gamma_P$ ) y dispersiva ( $\gamma_D$ ) se muestran en la Tabla 3.7. Las medidas de ángulo de contacto se llevaron a cabo en una cámara termostatzada a  $24 \pm 2$  °C, previamente saturada con vapor del líquido de medida durante al menos 5 min.

Tabla 3.7: Tensión superficial de los líquidos de medición de ángulo de contacto por el método OWRK (mN/m)

Líquido	$\gamma_T$	$\gamma_D$	$\gamma_P$
<b>Agua desionizada</b>	72.10	19.90	52.20
<b>Diiodometano</b>	50	47.4	2.6
<b>Glicerol</b>	64	34	30

Para optimizar el tratamiento LPP, únicamente se comparó la mojabilidad de las fibras y las medidas de ángulo de contacto se realizaron de igual modo que en el caso anterior pero únicamente utilizando agua destilada como líquido de ensayo.



El software asociado, que permite realizar las mediciones y calcular la energía superficial se denomina SCA 202 V.3.11.13.

### 3.5.2. PROPIEDADES MECÁNICAS

#### 3.5.2.1. Ensayo de tracción

Los ensayos de tracción se realizaron en una máquina electromecánica universal de ensayos Microtest EM2/FR (Madrid, España) siguiendo la norma UNE-EN ISO 527-1:2012 [21]. El espesor de las probetas normalizadas fue de 1 mm y el resto de dimensiones se muestran en la Figura 3.14.

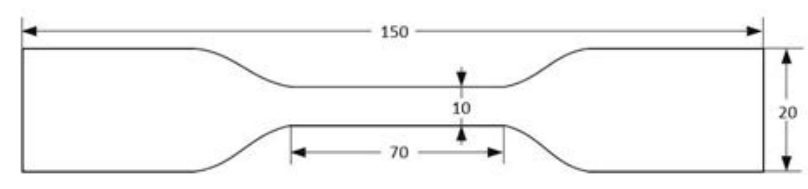


Figura 3.14: Dimensiones de la probeta normalizada de tracción

La velocidad de los ensayos fue de 5 mm/min utilizando una célula de carga de 1 kN. La resistencia máxima fue calculada mediante la ecuación (3.1), siendo  $F$  la fuerza aplicada y  $A_0$  la sección inicial de la probeta.

$$\sigma = \frac{F}{A_0} \quad (3.1)$$

También se realizaron ensayos de tracción de hebras de lino en otra máquina universal de ensayos, de menores dimensiones, Microtest DT005 FR (Madrid, España). En este caso la célula de carga fue de 50 N y la velocidad de ensayo 5 mm/min.

#### 3.5.2.2. Ensayo de flexión

Se realizaron ensayos de flexión en tres puntos para el estudio de durabilidad de los materiales compuestos de fibra corta de lino y coco. El equipo empleado fue el mismo que el utilizado en los ensayos de tracción con el accesorio adecuado para ensayos de flexión en tres puntos y de acuerdo a la norma UNE-EN ISO 178:2003 [22]. Las dimensiones de las probetas y la distancia entre apoyos se muestran en la Figura 3.15.

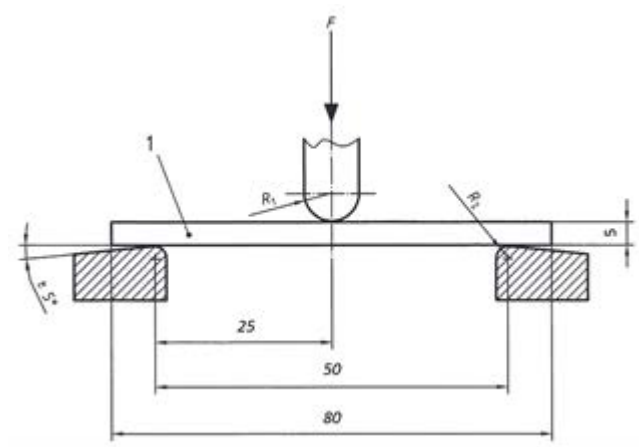


Figura 3.15: Dimensiones de la probeta y disposición del ensayo de flexión en tres puntos (mm)

La célula de carga empleada fue de 1 kN y la velocidad de ensayo 10 mm/min. Tras los ensayos se calcularon la resistencia a flexión y la deformación según las ecuaciones (3.2) y (3.3), respectivamente:

$$\sigma_f = \frac{3FL}{2bh^2} \quad (3.2)$$

$$\varepsilon_f = \frac{6sh}{L^2} 100(\%) \quad (3.3)$$

Donde  $F$  es la fuerza aplicada,  $L$ , la distancia entre apoyos,  $b$  y  $h$  el ancho y espesor de la probeta, respectivamente y  $s$  la flecha producida.

#### 3.5.2.3. Ensayo de pull out

Para hacer una comparativa de la influencia de diferentes tratamientos superficiales en la adhesión entre las fibras naturales de lino y la matriz de LDPE se llevaron a cabo ensayos de pull-out embebiendo una hebra de lino en un pellet de LDPE, calentándolo hasta que el LDPE fundido mojara totalmente la fibra y luego dejándolo enfriar nuevamente (Figura 3.16) [23]. El ensayo se realizó aplicando una fuerza de tracción para extraer la fibra de la matriz en una máquina universal de ensayos Microtest DT005 FR (Madrid, España).

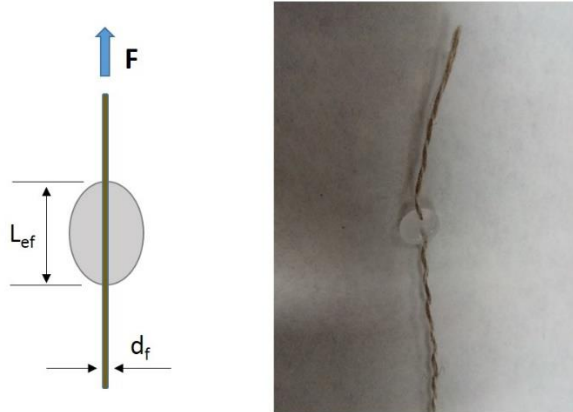


Figura 3.16: Esquema del ensayo de pull-out de fibra única

El ensayo se realizó con una célula de carga de 50 N y una velocidad de ensayo de 5 mm/min. A partir de la fuerza máxima obtenida en el ensayo se puede calcular la resistencia interfacial de cortadura, IFSS, según la ecuación (3.4).

$$IFSS = \frac{F_{máx}}{\pi \cdot d_f \cdot L_{ef}} \quad (3.4)$$

donde  $F_{máx}$  es la máxima fuerza alcanzada durante el ensayo de pull-out,  $d_f$  el diámetro de la hebra de lino y  $L_{ef}$  la longitud embebida en el pellet de LDPE.

#### 3.5.2.4. Ensayo de pelado

Se llevaron a cabo ensayos de pelado en T bajo la norma UNE EN ISO 11339:2010 [24] para comparar la fuerza de pelado de los composites reforzados con tejido unidireccional de lino tratados con APPT y sin tratar. Asimismo, este ensayo proporciona información sobre el tipo de rotura que ha tenido lugar, cohesiva, adhesiva o mixta. En la Figura 3.17 se observa un esquema de la disposición del ensayo de pelado en T realizado en una máquina electromecánica universal de ensayos Microtest EM2/FR (Madrid, España).

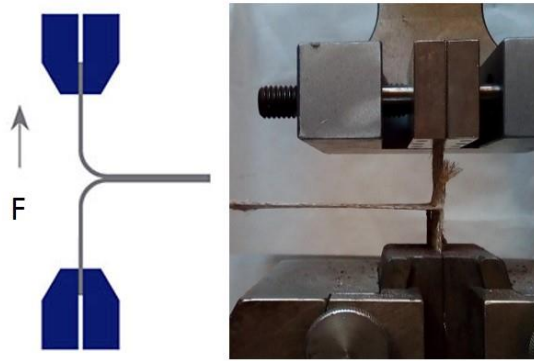


Figura 3.17: Esquema de ensayo de pelado en T

Se colocaron dos capas de tejido unidireccional de lino unidas entre sí por la matriz objeto de estudio que actúa como adhesivo entre ambas capas y se ejerce la fuerza de tracción tal y como se indica en la Figura 3.17. Los ensayos se realizaron con una célula de carga de 1 kN a una velocidad de 5 mm/min.

### 3.5.3. ENSAYOS DE ABSORCIÓN DE AGUA

Los ensayos de absorción de agua se realizaron mediante la inmersión en agua de las probetas de materiales compuestos de fibras cortas de lino y coco tratados con y sin LPP, tras diferentes tiempos de envejecimiento, 1, 2, 8, 30 y 60 días. Una vez extraídas las probetas del baño de agua se secaron con papel absorbente y se procedió a su pesada inmediatamente después. Tras cada tiempo de envejecimiento, la absorción de agua se evaluó mediante la ganancia de peso,  $M_t$ , de acuerdo a la ecuación (3.5).

$$M_t = \frac{W_t - W_0}{W_0} \times 100 \quad (3.5)$$

donde  $W_0$  es el peso de la probeta seca antes de ser sumergida en agua y  $W_t$  el peso de la probeta tras cada tiempo de envejecimiento.

Se han desarrollado multitud de modelos para describir el comportamiento de los materiales compuestos frente a la absorción de humedad. El más sencillo y común se corresponde con las leyes de difusión de Fick [25]. Estas leyes definen un proceso de difusión para una lámina plana de espesor  $h$  con una distribución inicial uniforme y una idéntica concentración inicial en la superficie [26], de modo que se cumple la siguiente ecuación:

$$\frac{M_t}{M_m} = 1 - \frac{8}{\pi^2} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{(2n+1)^2} \exp\left[\frac{-(2n+1)^2 \pi^2 D t}{h^2}\right] \quad (3.6)$$

donde  $M_t$  es la absorción de humedad a tiempo  $t$ ,  $M_m$ , es la máxima ganancia de humedad en el estado de equilibrio,  $D$  es el coeficiente de difusión que deseamos conocer y  $h$  el espesor de la muestra.

Dependiendo del valor obtenido para el cociente  $M_t/M_m$  existen varias aproximaciones para realizar los cálculos [27]. Cuando  $M_t/M_m$  es menor de 0.6, la primera parte de la curva se puede relacionar mediante la expresión (3.7):

$$\frac{M_t}{M_m} = \frac{4}{h} \sqrt{\frac{Dt}{\pi}} \quad (3.7)$$

Mientras que para valores de  $M_t/M_m$  mayores de 0.6 se considera como una buena aproximación la obtenida mediante la ecuación (3.8):

$$\frac{M_t}{M_m} = 1 - \exp\left[-7.3\left(\frac{Dt}{h^2}\right)^{0.75}\right] \quad (3.8)$$

El coeficiente de difusión  $D$ , es el parámetro más importante y será calculado, para cada caso a partir de las ecuaciones (3.6) y (3.7) dependiendo de los valores  $M_t/M_m$ .

#### 3.5.4. CALORIMETRÍA DIFERENCIAL DE BARRIDO (DSC)

Se trata de una técnica termoanalítica en la que la diferencia de calor entre una muestra y una referencia es medida como una función de la temperatura. Determinando la diferencia de flujo calorífico entre la muestra y la referencia se puede cuantificar el calor absorbido o liberado durante determinadas transiciones.

Para evaluar la temperatura y entalpía de fusión así como la cristalinidad de los materiales se utilizó un DSC822 de Mettler Toledo (Greifensee, Suiza). Se utilizaron crisoles de aluminio de 40  $\mu$ l de capacidad con un orificio en la tapa de 50  $\mu$ m y se llenaron con una cantidad de material de entre 5 y 10 mg. Como gas de purga se utilizó nitrógeno, con un caudal de 80 ml/min. Se llevaron a cabo tres ensayos dinámicos diferentes dependiendo del análisis:

- Efecto del tratamiento LPP en materiales compuestos reforzados con fibras cortas:  
De -40 a 200 °C a una velocidad de calentamiento de 10 °C/min  
200 °C durante 3min.  
De 200 a -40 °C a una velocidad de enfriamiento de 20 °C/min  
De -40 a 200 °C a una velocidad de calentamiento de 10 °C/min
- Efecto del envejecimiento en materiales compuestos reforzados con fibras cortas:  
De 20 a 180 °C a una velocidad de calentamiento de 5 °C/min
- Efecto del envejecimiento en materiales compuestos reforzados con fibra larga tejida unidireccional:  
De 0 a 180 °C a una velocidad de calentamiento de 10 °C/min

En los casos en los que se analiza el efecto del envejecimiento sólo es necesario realizar una única rampa de calentamiento, pues tras un segundo barrido, dicho efecto, objeto de estudio, ya habría desaparecido.

### 3.5.5. ANÁLISIS TERMOGRAVIMÉTRICO (TGA)

Este tipo de análisis se basa en la medida de la variación de masa de una muestra al ser sometida a una rampa de temperaturas bajo atmósfera controlada. Esta técnica se utilizó para conocer la temperatura de degradación de las fibras naturales de lino y coco empleando un equipo Pyris1 TGA (Perkin Elmer, Madrid, España) desde 30 hasta 400°C con una velocidad de calentamiento de 10 °C/min.

Para el estudio de las cinéticas de reacción y la estimación de vida útil de los materiales compuestos de fibras cortas de lino y coco, también se recurrió a los análisis TGA, utilizando un equipo TGA Q500 de TA Instruments (New Castle, EE.UU.) que tiene incorporado un espectrómetro de masas MS Discovery (TA Instruments) de manera que se pueden obtener los pesos moleculares de los compuestos que se desprenden durante el ensayo y a qué temperatura lo hacen. Para cada material se realizaron seis ensayos a distintas velocidades de calentamiento 5, 7, 10, 13, 15 y 20 °C/min. Mediante el software STAR de Mettler Toledo y a partir de los termogramas obtenidos para cada velocidad, es posible calcular la energía de activación ( $E_a$ ) en función del grado de degradación del material ( $\alpha$ ) mediante el modelo cinético incorporado en el software, Model Free Kinetics (MFK), y compararla con la obtenida mediante el modelo de

Kissinger [28]. En este modelo se calcula la energía de activación a partir de la temperatura del pico de la derivada de la curva de descomposición como una función de la velocidad de calentamiento, según la ecuación (3.9):

$$\ln\left(\frac{\beta}{T_p^2}\right) = \ln C - \frac{E_a}{RT_p} \quad (3.9)$$

Donde  $\beta$  es la velocidad de calentamiento,  $T_p$ , la temperatura (K),  $R$ , la constante de los gases (8.314 J/mol K) y  $E_a$ , la energía de activación (J/mol) que se desea calcular.

A partir de aquí, y aplicando la ecuación de Toop [29], ecuación (3.10), es posible calcular la vida útil de cada material en función de la temperatura [30].

$$\ln t_f = \frac{E_a}{RT_f} + \ln\left(\frac{E_a}{\beta R} \cdot P(X_f)\right) \quad (3.10)$$

Donde  $\beta$  es la velocidad de calentamiento,  $R$ , la constante de los gases,  $E_a$ , la energía de activación calculada para el grado de descomposición (obtenida mediante MEK) que se considere fallo del material, en este caso un 5%,  $T_f$ , las temperaturas de servicio elegidas para el cálculo de la vida útil,  $P(X_f)$ , una función que viene dada por los valores  $E_a/RT_c$  (donde  $T_c$  es la temperatura al porcentaje de descomposición que se considera fallo, 5%) según la teoría de Toop [29] cuya tabulación se puede ver en el Apéndice E, y por último  $t_f$ , el tiempo estimado hasta fallo del material, es decir, la vida útil del mismo.

### 3.5.6. ESPECTROSCOPIA FOTOELCTRÓNICA DE RAYOS X (XPS)

El análisis de XPS es un método de caracterización de superficies basado en el efecto fotoeléctrico, por el cual la incidencia de un fotón de rayos X provoca la emisión de fotoelectrones proporcionando información de la energía de niveles electrónicos y por lo tanto de la naturaleza del átomo emisor, la muestra. La profundidad de penetración máxima de esta técnica es de 10 nm y se pueden identificar todos los elementos presentes en concentraciones mayores al 0.1 % (excepto H y He), proporcionando, además, información acerca del entorno molecular (estado de oxidación, átomos enlazantes, orbitales moleculares etc.).

Las posibles modificaciones químicas que los tratamientos de plasma pueden causar sobre la superficie de las fibras de lino y coco se analizó, por tanto mediante XPS utilizando un dispositivo VG Scientific Microtech Multilab (VG Scientie, Hastings, Reino Unido) que opera

con un filamento de Mg-K $\alpha$  como fuente de rayos X (1253.6 eV) trabajando a 15keV y 300W. Debido a la dificultad de colocar las fibras paralelas al haz de rayos X se realizaron tres medidas de cada una y se obtuvo el valor medio. El análisis se realizó en una superficie de 1x1 cm<sup>2</sup> con una presión residual del equipo por debajo de 5x10<sup>8</sup> torr. El barrido abarca energías de enlace de 0 a 1200 eV, obteniéndose espectros de alta resolución en el rango de 20 eV. La curva de ajuste empleada fue una Gaussiana (70%) - Lorentziana (30%) y todas las energías de enlace encontradas se refirieron a la posición del pico correspondiente al nivel C1s (285 eV). Para el cálculo de las concentraciones elementales de los átomos se empleó un sistema VGX900-W.

### 3.5.7. MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO (SEM)

La caracterización morfológica de las muestras se realizó mediante SEM, técnica basada en la proyección de un haz de electrones sobre una superficie, registrándose el efecto en un detector [31]. El equipo utilizado para el estudio de la adhesión entre fibra y matriz fue un microscopio Philips XL-30 FEI Europe (Eindhoven, Holanda), empleando un potencial de aceleración entre 10-15 kV, en función de la muestra a evaluar. En nuestro caso fue necesario crear un medio conductor de los electrones sobre la superficie de los materiales compuestos poliméricos, para lo cual las muestras se recubrieron con oro con un dispositivo Polaron SC7640 de alta resolución. La adhesión entre las fibras (largas y cortas) y las diferentes matrices se analizó a partir de la sección de rotura de las probetas ensayadas a tracción.

Para el estudio morfológico tanto del estudio de pérdida de material de los materiales sometidos al “soil burial test” como el análisis por imagen de la actividad bacteriana, se utilizó un microscopio TENELO-LoVac (Eindhoven, Holanda). En el caso de los materiales pertenecientes al soil burial test, los observados al cabo de 30 días de enterramiento se observaron en bajo vacío y sin recubrir las muestras. A partir de los 60 días de ensayo y hasta 150, las muestras se recubrieron con carbono y se observaron en alto vacío.

Las muestras de los materiales bacteriológicos, previamente fijadas con glutaraldehído según el proceso descrito en el epígrafe 3.4.3.2, se recubrieron con oro en el dispositivo Polaron SC7640 y se observaron en alto vacío.

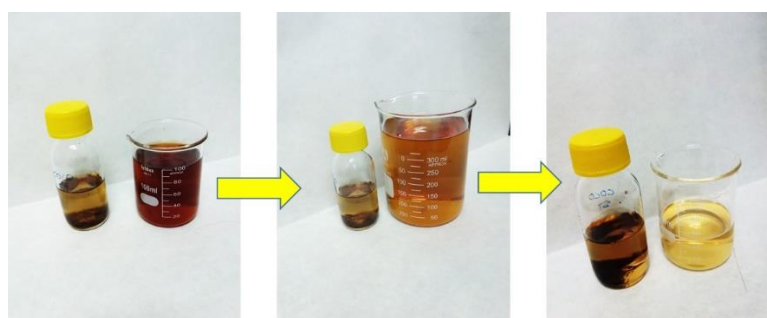


### 3.5.8. ESPECTROSCOPIA ULTRAVIOLETA (UV)

La espectroscopía ultravioleta visible es una técnica basada en el proceso de absorción de la radiación UV-vis ( $160 \leq \lambda \leq 780$  nm) por una molécula. La radiación absorbida provoca transiciones electrónicas que pueden ser cuantificadas.

Una característica muy notable que diferencia a determinados compuestos es su color. Durante el proceso de envejecimiento de los materiales compuestos reforzados con fibras cortas de lino y coco, el agua donde permanecieron inmersos cambió su color adquiriendo cierta tonalidad amarilla, más notable en los materiales de coco que en los de lino. La espectroscopía UV se empleó para determinar qué compuesto perteneciente a las fibras naturales había sido disuelto en el agua y en qué proporción. Para ello se realizaron los espectros UV de todos los líquidos tras 30 y 60 días de envejecimiento utilizando un espectrofotómetro Cary 4000 UV-vis de doble haz (Agilent Technologies, Santa Clara, CA, EE.UU).

El agua donde se sumergieron tanto las probetas de material compuesto como fibras naturales solas, no solo cambió su color sino que se acidificó, por lo que se consideró que la sustancia disuelta era un tipo de lignina ácida y no celulosa, que es, además, generalmente blanca. Se preparó una disolución de ácido lignosulfónico (pH = 3.5) en agua proporcionado por Sigma Aldrich (San Luis, Misuri, EE.UU.) y se fue diluyendo hasta conseguir una coloración similar a la obtenida en el agua tras los dos meses de envejecimiento (Figura 3.18). A partir de aquí se definieron tres concentraciones para preparar las disoluciones patrón con las que se realizó la curva de calibración, 0.1, 0.05 y 0.025 % en peso.



**Figura 3.18: Determinación de las concentraciones de las disoluciones patrón de la curva de calibración**

Una vez corroborado que la máxima absorbancia de todos los líquidos tiene lugar a la misma longitud de onda que las disoluciones patrón, se puede calcular, a partir de la curva de

calibración y de la ecuación de Lambert-Beer (ecuación 3.11), las concentraciones de la sustancia deseada, en este caso lignina, en cada líquido.

$$A = \varepsilon \cdot c \cdot l \quad (3.11)$$

donde  $A$  es la absorbancia,  $\varepsilon$ , el coeficiente de extinción molar,  $l$ , el paso óptico o longitud de la celda que contiene la muestra y  $c$ , la concentración que deseamos calcular.

### **3.5.9. ESPECTROSCOPIA INFRARROJA POR TRANSFORMADA DE FOURIER MEDIANTE REFLECTANCIA TOTAL ATENUADA (FTIR-ATR)**

Cuando la radiación infrarroja incide sobre una muestra, es capaz de provocar cambios en los estados de vibración de las moléculas constituyentes de la misma como consecuencia de la absorción de radiación, lo que es indicativo del tipo de enlaces y grupos funcionales presentes en ella [32]. Por ello, esta técnica puede ser utilizada para seguir, de forma rápida y sencilla la absorción de agua durante los procesos de envejecimiento de los diferentes materiales compuestos.

El equipo del que se dispone para realizar estos estudios es un BrukerTensor 27 (Massachusetts, EE.UU.) provisto de análisis mediante transformada de Fourier. El equipo ofrece una sensibilidad con un ratio señal-ruido mayor que 8000:1 ( $5.4 \cdot 10^{-5}$  absorbancia de ruido).

Para estudiar tanto el comportamiento de los materiales frente a la absorción de agua como para caracterizar las matrices y las fibras empleadas, se utilizó la técnica de Reflectancia Total Atenuada (ATR). La técnica consiste en colocar cada muestra sobre una superficie cristalina y transparente de alto índice de refracción, de tal manera que cuando el haz de radiación infrarroja pasa de un medio más denso a uno menos denso se produce reflexión interna. Si el medio menos denso absorbe esa radiación, se produce una atenuación del haz a las longitudes de onda de las bandas de absorción [33].

Los espectros obtenidos se obtuvieron con una resolución de  $4 \text{ cm}^{-1}$  desde 4000 a  $650 \text{ cm}^{-1}$  y 32 barridos. El blanco en todos casos, se corresponde con el espectro del aire.

### 3.6. BIBLIOGRAFÍA

1. Muthuraj R, Misra M, Mohanty AK. 2015. Hydrolytic degradation of biodegradable polyesters under simulated environmental conditions. *J. Appl. Polym. Sci.* **132**, 1–13.
2. Calabia BP, Ninomiya F, Yagi H, Oishi A, Taguchi K, Kunioka M, Funabashi M. 2013. Biodegradable poly(butylene succinate) composites reinforced by cotton fiber with silane coupling agent. *Polymers*. **5**, 128–141.
3. D. K. Owens, R.C. Wendt. 1969. Estimation of the surface free energy of polymers. *J. Appl. Polym. Sci.* **13**, 1741–1747.
4. Phua YJ, Chow WS, Mohd Ishak ZA. 2013. Reactive processing of maleic anhydride-grafted poly(butylene succinate) and the compatibilizing effect on poly(butylene succinate) nanocomposites. *Express Polym. Lett.* **7**, 340–354.
5. Bledzki AK, Reihmane S, Gassan J. 1996. Properties and modification methods for vegetable fibers for natural fiber composites. *J. Appl. Polym. Sci.* **59**, 1329–1336.
6. Malkapuram R, Kumar V, Yuvraj Singh Negi YS. 2009. Recent Development in Natural Fiber Reinforced Polypropylene Composites. *J. Reinf. Plast. Compos.* **28**, 1169–1189.
7. Tomczak F, Sydenstricker THD, Satyanarayana KG. 2007. Studies on lignocellulosic fibers of Brazil. Part II: Morphology and properties of Brazilian coconut fibers. *Compos. Part A Appl. Sci. Manuf.* **38**, 1710–1721.
8. Van De Velde K, Kiekens P. 2002. Thermal degradation of flax: The determination of kinetic parameters with thermogravimetric analysis. *J. Appl. Polym. Sci.* **83**, 2634–2643.
9. Rosa MF, Chiou B sen, Medeiros ES, Wood DF, Williams TG, Mattoso LHC, Orts WJ, Imam SH. 2009. Effect of fiber treatments on tensile and thermal properties of starch/ethylene vinyl alcohol copolymers/coir biocomposites. *Bioresour. Technol.* **100**, 5196–5202.
10. Abraham E, Deepa B, Pothen LA, Cintil J, Thomas S, John MJ, Anandjiwala R, Narine SS. 2013. Environmental friendly method for the extraction of coir fibre and isolation of nanofibre. *Carbohydr. Polym.* **92**, 1477–1483.

11. Cao Y, Chang F, Chui Y, Xiao H. 2012. Characterization of flax fibres modified by alkaline, enzyme and steam-heat treatments. *Bioresources* **7**, 4109–4121.
12. Baley C. 2002. Analysis of the flax fibres tensile behaviour and analysis of the tensile stiffness increase. *Compos. Part A Appl. Sci. Manuf.* **33**, 939–948.
13. Van Den Oever MJA, Bos HL, Van Kemenade MJJM. 2000. Influence of the physical structure of flax fibres on the mechanical properties of flax fibre reinforced polypropylene composites. *Appl. Compos. Mater.* **7**, 387–402.
14. Fernandes EM, Correlo VM, Mano JF, Reis RL. 2013. Novel cork-polymer composites reinforced with short natural coconut fibres: Effect of fibre loading and coupling agent addition. *Compos. Sci. Technol.* **78**, 56–62.
15. Li X, Tabil LG, Panigrahi S. 2007. Chemical treatments of natural fiber for use in natural fiber-reinforced composites: A review. *J. Polym. Environ.* **15**, 25–33.
16. Gonzalez A V, Cervantes-Uc JM, Olayo R, Herrera-Franco PJ. 1999. Effect of fiber surface treatment on the fiber-matrix bond strength of natural fiber reinforced composites. *Compos. Part B Eng.* **30**, 309–320.
17. Teramoto N, Urata K, Ozawa K, Shibata M. 2004. Biodegradation of aliphatic polyester composites reinforced by abaca fiber. *Polym. Degrad. Stab.* **86**, 401–409.
18. Kumar R, Yakubu MK, Anandjiwala RD. 2010. Biodegradation of flax fiber reinforced poly lactic acid. *Express Polym. Lett.* **4**, 423–430.
19. Schumann. 2001. Cellulosimicrobium cellulans (Metcalf and Brown, 1957).
20. UNE EN 828: 2013. ‘Adhesivos. Mojabilidad. Determinación por medida del ángulo de contacto y de la tensión superficial crítica de la superficie sólida’.
21. UNE-EN ISO 527-1:2012. ‘Plásticos. Determinación de las propiedades en tracción. Parte 1: Principios generales’.
22. UNE-EN ISO 178:2003. ‘Plásticos. Determinación de las propiedades de flexión’.
23. Suryanto H, Marsyahyo E, Irawan YS, Soenoko R, Aminudin. 2015. Improvement of Interfacial Shear Strength of Mendong Fiber (*Fimbristylis globulosa*) Reinforced Epoxy Composite Using the AC Electric Fields. *Intertional J. Polym. Sci.* , 1–10.

24. UNE EN ISO 11339:2010. Adhesivos. Ensayo de pelado en T para uniones encoladas flexible sobre flexible.
25. Comyn J. 1985. Introduction to Polymer Permeability and the Mathematics of Diffusion. In *Polymer Permeability*, pp. 1–10.
26. Assarar M, Scida D, El Mahi A, Poilâne C, Ayad R. 2011. Influence of water ageing on mechanical properties and damage events of two reinforced composite materials: Flax-fibres and glass-fibres. *Mater. Des.* **32**, 788–795.
27. Shen C-H, Springer GS. 1976. Moisture Absorption and Desorption of Composite Materials. *J. Compos. Mater.* **10**, 2–20.
28. Blaine RL, Kissinger HE. 2012. Homer Kissinger and the Kissinger equation. *Thermochim. Acta* **540**, 1–6.
29. Toop DJ. 1971. Theory of Life Testing and Use of Thermogravimetric Analysis to Predict the Thermal Life of Wire Enamels. *IEEE Trans. Electr. Insul.* **EI-6**, 2–14.
30. Florez TA, Aparicio GM. 2014. Thermal Characterization and Lifetime Estimation of the Humus Lombricospt. *Am. J. Anal. Chem.* **5**, 45–49.
31. K.C.A. Smith, C.W.Oatley. 1955. The scanning electron microscope and its fields of application. *J.Appl. Phys.* **6**, 391–399.
32. Pretsch E, Bühlmann P, C. Affolter. 2000. IR Spectroscopy. In *Structural determination of organic compounds*, pp. 245–312. Berlin: Springer.
33. Lindon J, Tranter G, Koppenaal D. 2016. *Encyclopedia of spectroscopy and spectrometry*. 3rd edn. Oxford, UK: Elsevier.



---

## **Capítulo 4:**

# **MATERIALES COMPUESTOS DE LDPE REFORZADOS CON FIBRAS CORTAS DE LINO Y COCO**

---





## Índice

<b>4.1. Introducción.....</b>	<b>105</b>
<b>4.2. Optimización de los materiales compuestos.....</b>	<b>106</b>
4.2.1. contenido de fibra .....	106
4.2.2. Longitud de las fibras .....	108
<b>4.3. Optimización del tratamiento de plasma de baja presión (LPP).....</b>	<b>109</b>
4.3.1. Medidas de ángulo de contacto.....	109
4.3.2. Recuperación hidrofóbica .....	110
<b>4.4. Efecto del tratamiento LPP .....</b>	<b>112</b>
4.4.1. Propiedades mecánicas .....	112
4.4.2. Morfología .....	114
4.4.3. Análisis térmico .....	117
4.4.4. Análisis químico superficial .....	119
<b>4.5. Durabilidad de los materiales compuestos.....</b>	<b>122</b>
4.5.1. Introducción .....	122
4.5.2. Propiedades mecánicas .....	123
4.5.2.1. Influencia del tipo de fibra .....	123
4.5.2.2. Influencia del tratamiento LPP.....	126
4.5.3. Espectroscopía Ultravioleta (UV).....	131
4.5.4. Estimación de la vida útil de los materiales compuestos.....	134
<b>4.6. Conclusiones .....</b>	<b>145</b>
<b>4.7. Bibliografía .....</b>	<b>147</b>



## Capítulo 4:

### MATERIALES COMPUESTOS DE LDPE REFORZADOS CON FIBRAS CORTAS DE LINO Y COCO

#### 4.1. INTRODUCCIÓN

Como ya se ha comentado en capítulos anteriores los tratamientos de plasma son una buena alternativa como tratamiento superficial sobre las fibras naturales ya que son tratamientos respetuosos con el medio ambiente y cumplen, por tanto, con el objetivo de fabricar un material compuesto “verde” en todas las fases de su vida útil. En este capítulo se van a analizar los resultados obtenidos en la optimización de materiales compuestos de polietileno de baja densidad (LDPE) reforzados con fibras cortas de lino y coco. Para este tipo de refuerzos el tratamiento de plasma más adecuado es el tratamiento de baja presión en cámara de vacío (LPP), cuyos parámetros de optimización y su efecto sobre diferentes propiedades de los materiales se definen en este capítulo. Es necesario también definir la cantidad refuerzo óptimo para cada tipo de fibra, tanto a nivel de fabricación como de propiedades mecánicas del material compuesto, así como el tamaño de fibra en el caso del lino ya que se disponían de dos longitudes de fibra distintas.

Una vez definidas las condiciones óptimas del tratamiento LPP y de fabricación de los materiales compuestos, se realizó un estudio de la durabilidad de dichos materiales realizando un análisis de los posibles factores de influencia, tipo de fibra y tratamiento LPP, tanto en las propiedades mecánicas como en la absorción de agua por parte de cada material. Por último se analizó mediante espectroscopía ultravioleta (UV) el agua donde estuvieron inmersos los materiales compuestos o las fibras solas de modo que fuera posible averiguar qué compuesto químico perteneciente a las fibras lignocelulósicas era el principal causante de la degradación de las mismas.

## 4.2. OPTIMIZACIÓN DE LOS MATERIALES COMPUESTOS

### 4.2.1. CONTENIDO DE FIBRA

Para la optimización de la cantidad de refuerzo de los materiales compuestos se prepararon mezclas al 5, 20, 30 y 40% en peso (de acuerdo al procedimiento descrito en el epígrafe 3.4.1) de fibras tanto de lino (10 mm de largo) como de coco (5 mm de largo). Una vez obtenidos los materiales se realizaron ensayos de tracción y se compararon los diferentes valores obtenidos de resistencia máxima y módulo de Young. En la Figura 4.1 se observan los resultados obtenidos para los valores de resistencia máxima de tracción tanto en los materiales compuestos reforzados con lino como con coco.

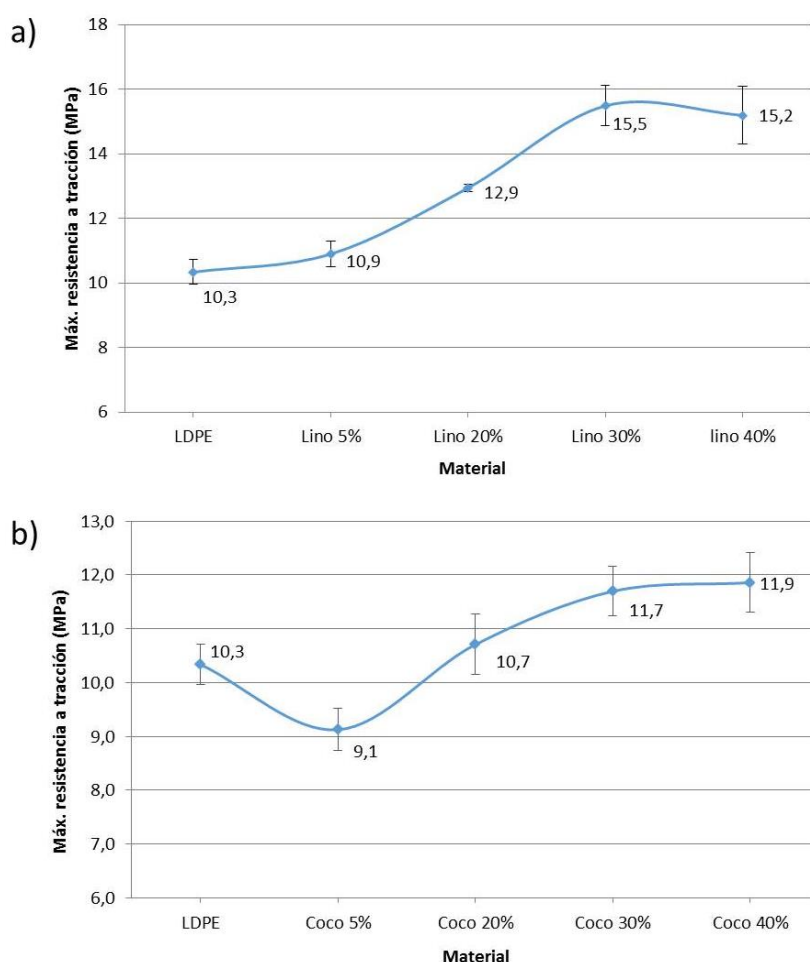


Figura 4.1: Resistencia máxima de tracción en función del contenido de fibras de lino (a) y coco (b)

En el caso del polietileno reforzado con fibra de lino se puede apreciar que a medida que aumenta el contenido de fibra la resistencia a tracción aumenta [1–3] hasta alcanzar un valor en

el que se estabiliza o incluso disminuye ligeramente, al 40% de refuerzo de lino. Hay que añadir que, a este porcentaje de refuerzo de lino, no solo no se mejora la resistencia del material, sino que el par ejercido por los rotores de la mezcladora sobre la mezcla durante la fabricación del material superaba el límite de seguridad del equipo, establecido en 15 N·m. Por lo tanto el valor adecuado de refuerzo de fibra de lino se fijó en un 30% en peso.

El módulo de Young se calculó como la pendiente de la recta desde el inicio del ensayo hasta un valor de tensión de 8 MPa, valor hasta el cual, todos los materiales presentaban un comportamiento elástico. En la Tabla 4.1 se puede ver como a medida que aumenta el contenido de fibra de lino el módulo de Young crece progresivamente hasta el valor obtenido para un refuerzo del 40% de fibra de lino.

**Tabla 4.1: Propiedades mecánicas en función del contenido de fibra de lino**

<b>Material</b>	<b>LDPE</b>	<b>Lino 5%</b>	<b>Lino 20%</b>	<b>Lino 30%</b>	<b>Lino 40%</b>
<b>Resistencia máx. (MPa)</b>	10.3±0.4	10.9±0.4	12.9±0.1	<b>15.5±0.6</b>	15.2±0.9
<b>Módulo de Young (MPa)</b>	105.1±15.7	142.2±7.5	286.8±4.8	<b>418.0±1.9</b>	497.9±31.9
<b>Deformación (%)</b>	0.29±0.02	0.2±0.02	0.09±0.01	<b>0.08±0.02</b>	0.06±0.01

Los valores de deformación obtenidos a la tensión máxima proporcionan información sobre la variación de rigidez en el material (Tabla 4.1). A partir del 20% de refuerzo de lino la deformación a tensión máxima disminuye en más de la mitad de su valor y prácticamente ahí se estabiliza hasta llegar al 40% de refuerzo. Por lo que se concluye, como cabía esperar, que a medida que la cantidad de refuerzo aumenta el material se vuelve más rígido, alcanzando también un máximo de rigidez entre el 30 y el 40% de fibra de lino.

Analizando los resultados obtenidos para el refuerzo de coco, se puede observar, en la Figura 4.1, que la tendencia es la misma que para la fibra de lino, es decir, a mayor contenido en fibra de coco mayor es la resistencia a tracción. Para el caso en el que el LDPE se reforzó con un 5% de fibra la resistencia disminuye ligeramente. Esto puede ser debido a que al ser muy poca cantidad de refuerzo, y las fibras de coco tienen un diámetro mayor a las de lino, actúan como discontinuidad dentro de la matriz en vez de reforzarla. A partir del 20% de refuerzo la resistencia a tracción aumenta progresivamente hasta el 40%. De nuevo se observa que entre el 30 y el 40% de refuerzo el valor de tensión prácticamente se estabiliza, por lo que el valor idóneo

de refuerzo de coco se estableció en 30%, considerando además las limitaciones de par de mezcla ya comentadas en el caso del refuerzo de lino.

Análogamente al caso del lino también el módulo de Young aumenta y se pierde elasticidad cuando aumenta el contenido de fibra de coco.

Tabla 4.2: Propiedades mecánicas en función del contenido en fibra de coco

Material	LDPE	Coco 5%	Coco 20%	Coco 30%	Coco 40%
Resistencia máx. (MPa)	10.3±0.4	9.1±0.4	10.7±0.6	<b>11.7±0.5</b>	11.9±0.6
Módulo de Young (MPa)	105.1±15.7	99.6±11.7	200.3±14.1	<b>278.4±10.3</b>	368.3±17.7
Deformación (%)	0.29±0.02	0.15±0.02	0.09±0.02	<b>0.06±0.01</b>	0.04±0.00

Si se comparan ambos refuerzos, la tendencia es similar pero los valores obtenidos son diferentes, alcanzando mayores valores de resistencia en el caso del lino. Para un refuerzo del 30% en ambos casos se obtiene una mejora de en torno al 32% en resistencia del lino con respecto al coco. La causa de esta diferencia está relacionada con la composición de cada una de las fibras y su contenido en celulosa, responsable de una mayor resistencia [4,5]. Por lo tanto, la fibra de lino, con un contenido en celulosa del doble con respecto a la fibra de coco, confiere una mayor resistencia al material compuesto.

#### 4.2.2. LONGITUD DE LAS FIBRAS

La influencia del tamaño de las fibras sobre las propiedades mecánicas de los materiales compuestos se llevó a cabo únicamente con la fibra de lino por ser la única de la que se disponían diferentes tamaños y así seleccionar el más adecuado para este trabajo.

Se fabricaron materiales compuestos reforzados con fibras de lino de 1 mm de largo al 5 y al 20% en peso de refuerzo y se realizaron los ensayos de tracción que fueron comparados con los obtenidos para la fibra de lino de 10 mm de largo y los mismos porcentajes de refuerzo en peso.

Tabla 4.3: Resistencia a tracción en función de la longitud de fibra de lino

Material	Resistencia máx. (MPa)
1 mm - 5%	10.1±0.4
10 mm - 5%	10.9±0.4
1 mm - 20%	13±1.1
10 mm - 20%	12.9±0.1

En la Tabla 4.3 se observa que prácticamente el tamaño de fibra no afecta a la resistencia a tracción. Otros estudios [6] afirman que cuanto menor es el tamaño de partícula o menor es la longitud de las fibras, la resistencia a tracción aumenta debido a una mejor dispersión del refuerzo en la matriz. En este caso, el hecho de que no se vean diferencias se debe al aspecto de algodón que presentan ambas fibras de lino que hace que a simple vista ambas fibras parezcan iguales y por lo tanto den lugar a dispersiones aleatorias similares en la matriz.

Para el resto del estudio, por tanto, se ha decidido emplear fibras de lino de 10 mm.

### 4.3. OPTIMIZACIÓN DEL TRATAMIENTO DE PLASMA DE BAJA PRESIÓN (LPP)

#### 4.3.1. MEDIDAS DE ÁNGULO DE CONTACTO

La optimización del tratamiento LPP se llevó a cabo mediante la comparación de la mojabilidad del agua destilada sobre las fibras de lino, variando las condiciones de potencia de la cámara de plasma y el tiempo de residencia de las fibras en la misma. En la Tabla 4.4 se muestran las medidas de ángulo de contacto obtenidas para cada condición.

Tabla 4.4: Ángulos de contacto del agua destilada sobre la fibra de lino en función de las condiciones del tratamiento LPP

Condición	Sin tratar	40 s / 20 W	40 s / 30 W	60 s / 20 W	60 s / 30 W
Ángulo de contacto (°)	121.22	118.53	102.87	75.05	50.57

Como se puede observar en la Tabla 4.4, cuando las fibras de lino están sin tratar el agua no las moja (Figura 4.2 a), ya que el ángulo de contacto es superior a 90°. Una vez se realiza el tratamiento LPP este ángulo comienza a disminuir, haciéndolo en mayor medida cuanto mayor es el tiempo de residencia y mayor es la potencia del equipo (Figura 4.2 b).

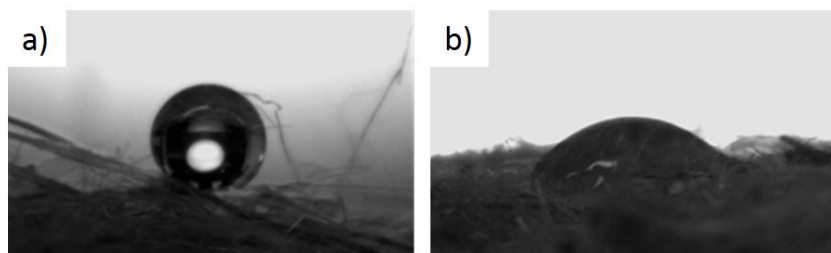


Figura 4.2: Gota de agua destilada sobre fibras de lino a) sin tratar y b) tratadas con LPP 1' a 30 W

Los mejores resultados se obtuvieron para la máxima potencia del equipo, 30 W y 1 min de residencia en la cámara de vacío, condiciones a las cuales el ángulo de contacto ha variado desde 121.22° hasta 50.57°, y por tanto el agua en este caso si moja las fibras ( $< 90^\circ$ ), Figura 4.2.

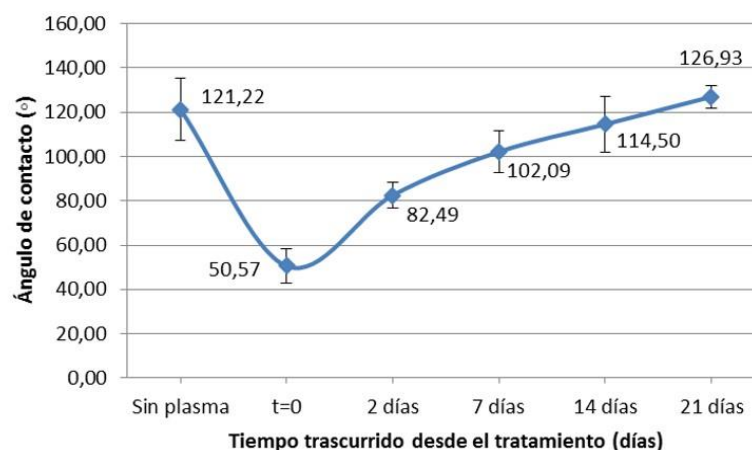
Estas condiciones se aplicaron tanto al tratamiento LPP de las fibras de lino como a las de coco, debido a que la optimización del tratamiento de estas últimas no se pudo llevar a cabo debido al gran aumento de la mojabilidad tras el tratamiento que impedía realizar medidas antes de que la gota de agua se filtrara a través de las fibras de coco, considerando, entonces, que tras el tratamiento se obtuvieron ángulos  $< 10^\circ$ .

A partir de un minuto de tratamiento las medidas de ángulo de contacto fueron imposibles de realizar en los dos materiales. Debido al aumento de la mojabilidad, la gota de agua se filtraba a través de las fibras prácticamente según era depositada lo que impedía realizar las medidas. No obstante, se evaluó el efecto del tratamiento durante 3 min y máxima potencia del equipo analizando los resultados obtenidos en los ensayos de tracción del material compuesto y a partir de las micrografías obtenidas en el SEM de las fibras tras el tratamiento LPP de 3 min. Estos resultados se muestran en los epígrafes 4.4.1 y 4.4.2.

#### 4.3.2. RECUPERACIÓN HIDROFÓBICA

La durabilidad del efecto del tratamiento LPP fue evaluado en términos de variación de ángulos de contacto, comparando los ángulos obtenidos inmediatamente después de realizar el tratamiento con los medidos al cabo de tiempos de envejecimiento de 2, 7, 14 y 21 días a temperatura ambiente y en condiciones libres de agentes agresivos.





**Figura 4.3: Recuperación hidrofóbica de las fibras de lino tras el tratamiento LPP**

La duración del efecto del tratamiento LPP es importante para conocer el tiempo disponible para fabricar el material compuesto sin perder los beneficios que aporta el tratamiento, también aplicable a logísticas de almacenamiento o envío de las fibras tratadas. Como se puede ver en la Figura 4.3 al cabo de dos días del tratamiento el ángulo de contacto aumenta ya considerablemente y así continua progresivamente hasta alcanzar, a las tres semanas, los valores de ángulo de contacto de las fibras de lino sin tratar. Por lo tanto, los materiales compuestos se fabricaron inmediatamente después de realizar el tratamiento LPP sobre las fibras de lino.

En el caso de las fibras de coco también se evaluó la recuperación hidrofóbica, pero en este caso sólo fue posible medir el ángulo de contacto antes del tratamiento debido al aumento de la mojabilidad después del mismo que impidió la realización de las medidas como ya ocurrió en el caso de la optimización de los parámetros del tratamiento LPP (4.3.1). De manera aproximada, se observó que antes del tratamiento los ángulos de contacto variaban entre 120 y 130° y que después la mojabilidad aumentó de tal manera que fue imposible medir, y que este efecto duró al menos un mes. Por lo tanto la recuperación hidrofóbica de las fibras de coco es menor que la de las fibras de lino, perdurando el efecto del tratamiento durante más tiempo. No obstante, los materiales compuestos reforzados con fibras de coco también fueron fabricados justo después de realizar el tratamiento LPP.

## 4.4. EFECTO DEL TRATAMIENTO LPP

### 4.4.1. PROPIEDADES MECÁNICAS

El efecto del tratamiento LPP se estudió en el caso óptimo de contenido en fibras, el 30%, y también para los materiales reforzados al 20%. El estudio de las propiedades mecánicas es importante para correlacionar el aumento en la mojabilidad anteriormente observado con una mejora en la adhesión entre fibras y matriz y una consecuente mejora en las propiedades mecánicas del material compuesto final. Para ello los materiales compuestos fabricados tanto con fibras tratadas como sin tratar se sometieron a ensayos de tracción y se compararon los resultados obtenidos entre materiales con el mismo contenido en fibras tratadas y sin tratar.

En la Figura 4.4 se observan los resultados obtenidos para los materiales reforzados con fibra de lino tratada con LPP a 1 min y 30 W de potencia.

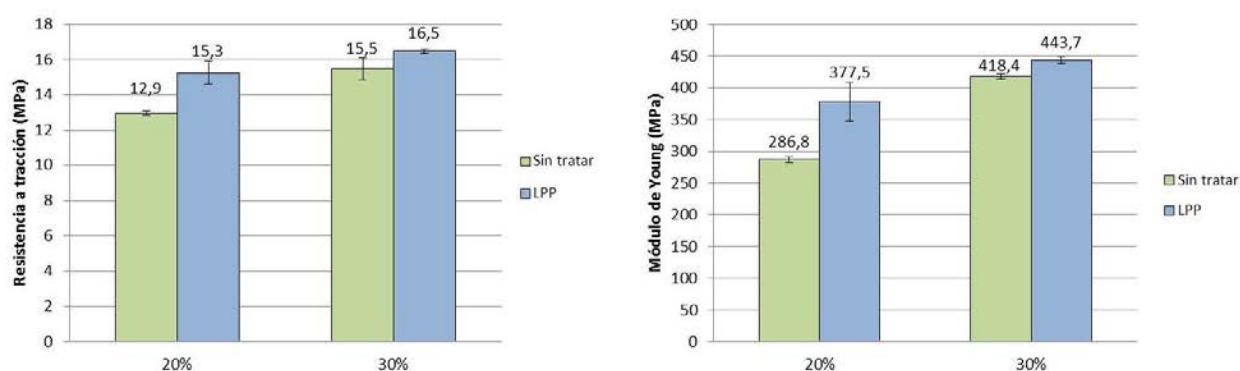


Figura 4.4: Efecto del tratamiento LPP en las propiedades mecánicas de los materiales compuestos de fibra de lino

Se observa que en ambos casos, la máxima resistencia a tracción, así como el módulo de Young, aumentan cuando las fibras han sido tratadas con LPP. Esta diferencia es más evidente en el caso del 20% de refuerzo alcanzando mejoras de casi un 20% en resistencia y un 32% en módulo. En el caso del 30% de refuerzo, como el material parece haber alcanzado su valor máximo de resistencia (ver Figura 4.1a) existe un menor margen de mejora y los resultados obtenidos son de un aumento de en torno a un 6% tanto en resistencia como en módulo.

El grado de mejora adquirido con el tratamiento LPP, sobre todo el obtenido para los materiales reforzados con un 20% de fibra de lino, está en línea con los resultados obtenidos por otros autores en los que fibras naturales fueron sometidas a tratamientos alcalinos, los más comúnmente usados en este tipo de fibras [2,7].

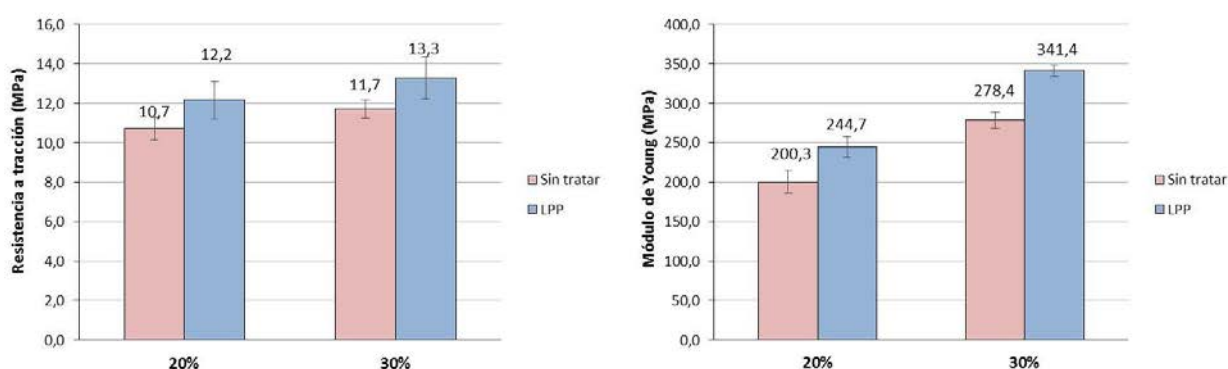
Como ya se comentó anteriormente, el efecto del tratamiento LPP aplicado durante 3 min sobre las fibras de lino se evaluó mediante ensayos de tracción. Dado que resultó más evidente el efecto del tratamiento en los materiales reforzados con un 20 que con un 30% de fibras de lino, una vez tratadas éstas durante 3 min en la cámara de vacío, y manteniendo el mismo valor de potencia de 30 W, se fabricaron los materiales correspondientes únicamente reforzados al 20%.

**Tabla 4.5: Resistencia máx. a tracción de los composites de lino tras 3 min de tratamiento LPP a 30 W**

Condición	Sin tratar	LPP-1'	LPP-3'
<b>Resistencia máx. (MPa)</b>	12.9±0.1	15.3±0.7	13.3±0.3

A la vista de los resultados mostrados en la Tabla 4.5, cabe pensar que las fibras se deterioran al estar sometidas a la fuente de plasma durante 3 min, ya que las propiedades no sólo no mejoran con respecto al tratamiento de 1 min, sino que se obtienen los mismos valores que los obtenidos con las fibras sin tratar. Por lo que se confirma que las condiciones óptimas del tratamiento son las seleccionadas al inicio, 1 min en la cámara de vacío a 30 W de potencia.

Analizando ahora los resultados obtenidos para los composites de coco, se observa, en la Figura 4.5, que de nuevo se obtienen mejoras en las propiedades mecánicas de todos los materiales cuando las fibras han sido tratadas con LPP (durante 1 min a 30 W).



**Figura 4.5: Efecto del tratamiento LPP en las propiedades mecánicas de los materiales compuestos de fibra de coco**

En este caso, las mejoras obtenidas son prácticamente iguales tanto para los materiales reforzados al 20% como aquellos reforzados al 30%. Hay que recordar que estos materiales no alcanzaban su máxima resistencia al 30% de refuerzo como en el caso del lino, sino que aumentaba ligeramente hasta el 40%, por lo que el margen de mejora no se ve tan limitado como

en el caso anterior. Los valores de resistencia aumentaron un 14% y los de módulo un 22% en todos los casos.

Por lo tanto, se puede concluir que tanto los materiales de lino como los de coco presentan un aumento de la resistencia a tracción y de la rigidez cuando las fibras son tratadas con LPP.

#### 4.4.2. MORFOLOGÍA

La mejora encontrada en las propiedades mecánicas es debida a una mayor interacción entre las fibras naturales y la matriz de forma que la transmisión de esfuerzos sea la adecuada [8]. Este hecho se corroboró mediante SEM, analizando las micrografías obtenidas de la sección de rotura de los materiales compuestos de las probetas ensayadas a tracción, tanto de los materiales con fibras tratadas como sin tratar.

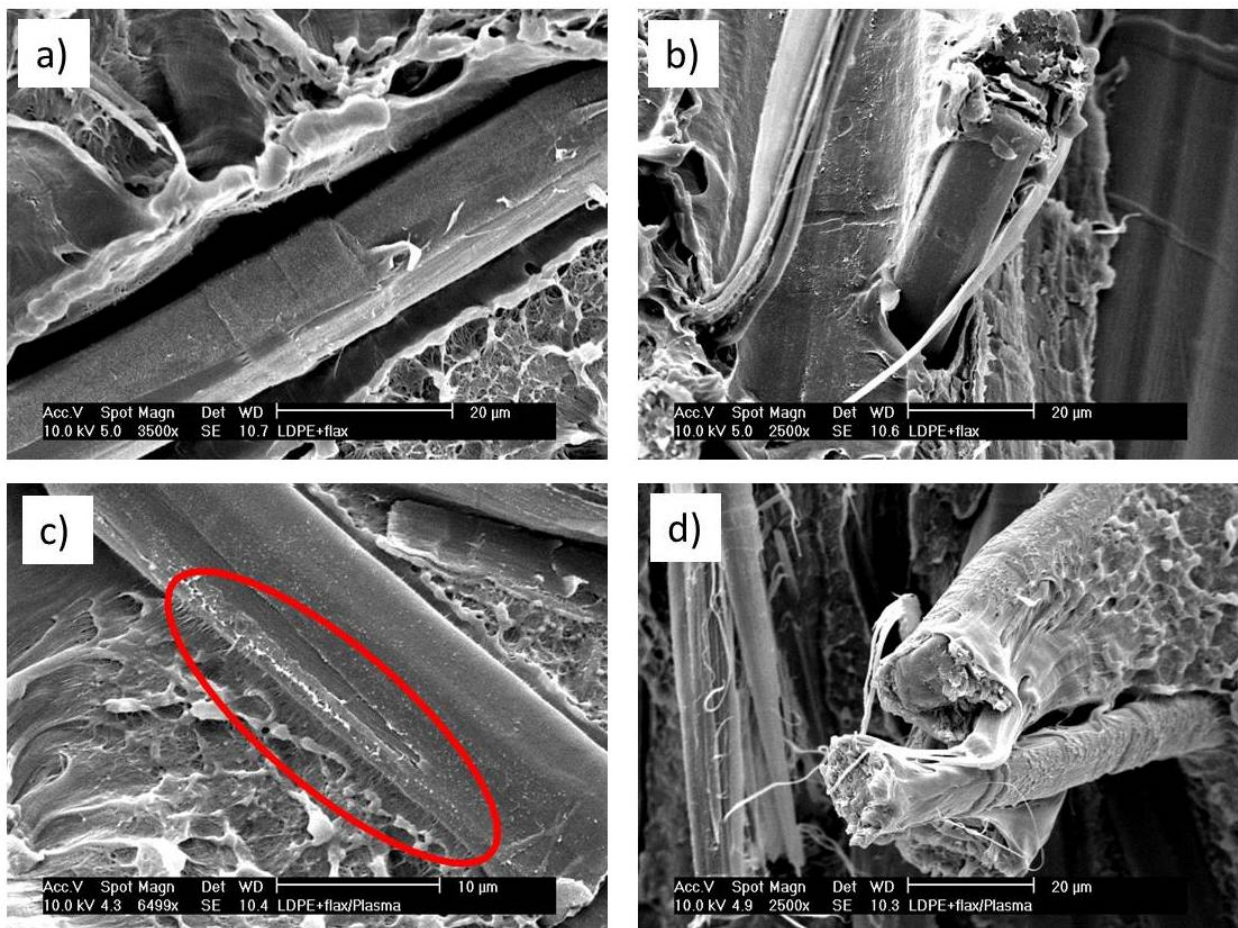


Figura 4.6: Micrografías a, b) fibras de lino sin tratar y c, d) fibras de lino tratadas con LPP, en la matriz de LDPE



En la mayoría de los casos, las fibras de lino sin tratar aparecieron en las imágenes de SEM sin unión a la matriz, es decir, sin estar recubiertas de polietileno o con holguras entre ellas y la matriz, como se puede ver en la Figura 4.6 a y b). Sin embargo, en aquellos materiales en los que las fibras fueron tratadas con LPP, la mayoría de ellas se encontraban perfectamente unidas a la matriz con multitud de puntos de anclaje o totalmente recubiertas por el polietileno (Figura 4.6c y d).

En el caso del coco se observó lo mismo. En la sección transversal de las fibras de coco se puede apreciar claramente las diferencias entre la unión de la fibra de la Figura 4.7 a) en la que se aprecian holguras en el contorno de la fibra, y la Figura 4.7 c), prácticamente unida en su totalidad a la matriz. En la vista longitudinal se comprueba de nuevo que tras el tratamiento LPP, el anclaje de las fibras de coco al polietileno es más fuerte que cuando la fibra no ha sido tratada, Figura 4.7 d) y b), respectivamente.

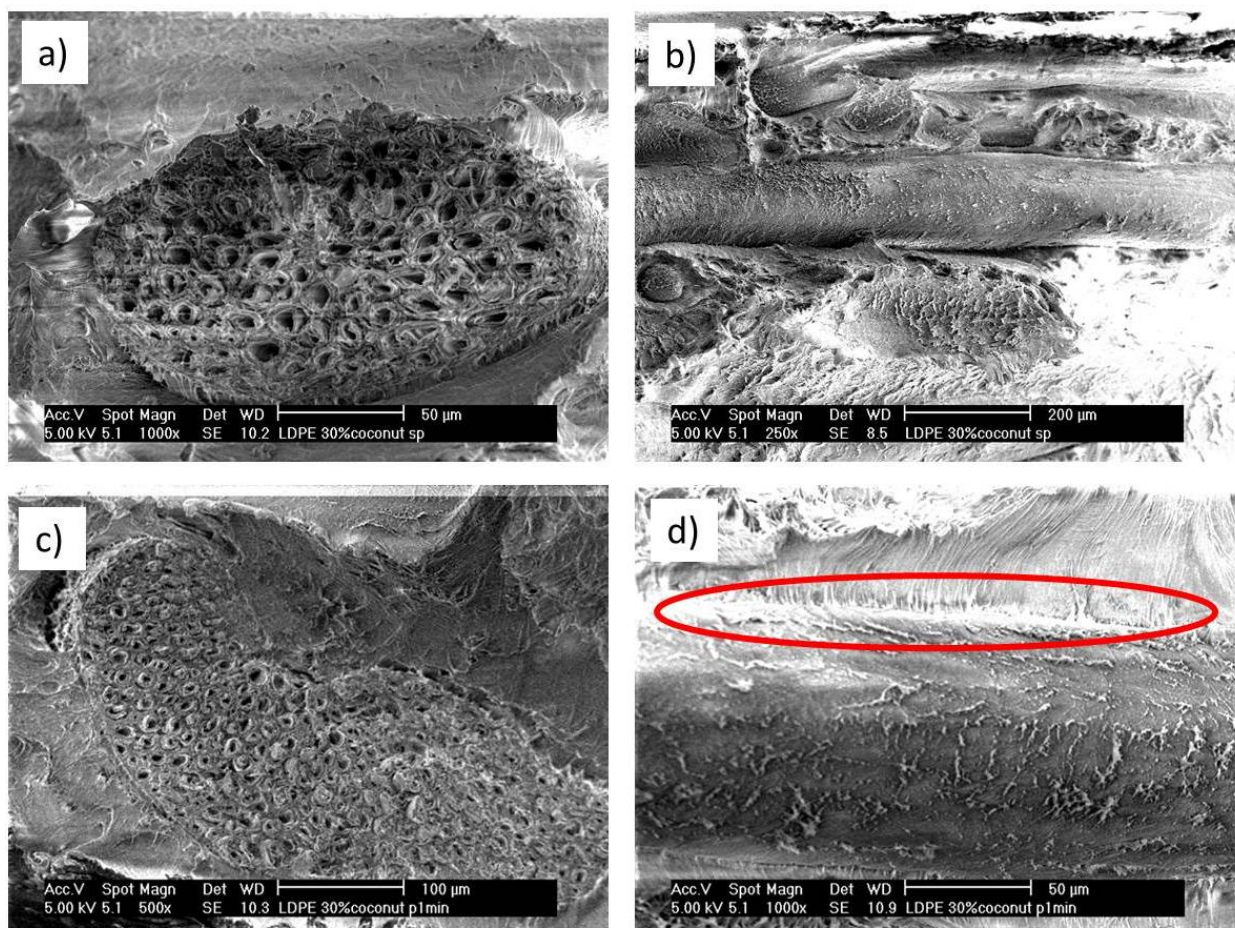


Figura 4.7: Micrografías de a,b) fibras de coco sin tratar y c,d) fibras de coco tratadas con LPP, en la matriz de LDPE

La variación en la morfología superficial de las fibras, tanto de lino como de coco, antes y después del tratamiento, también se observó mediante SEM. En el caso de las fibras de lino, se evaluó el aspecto superficial de las fibras sin tratar, tratadas con LPP durante 1 min y 3 min. De esta manera se busca, además, una justificación visual al deterioro de las fibras expuestas al LPP durante 3 min.

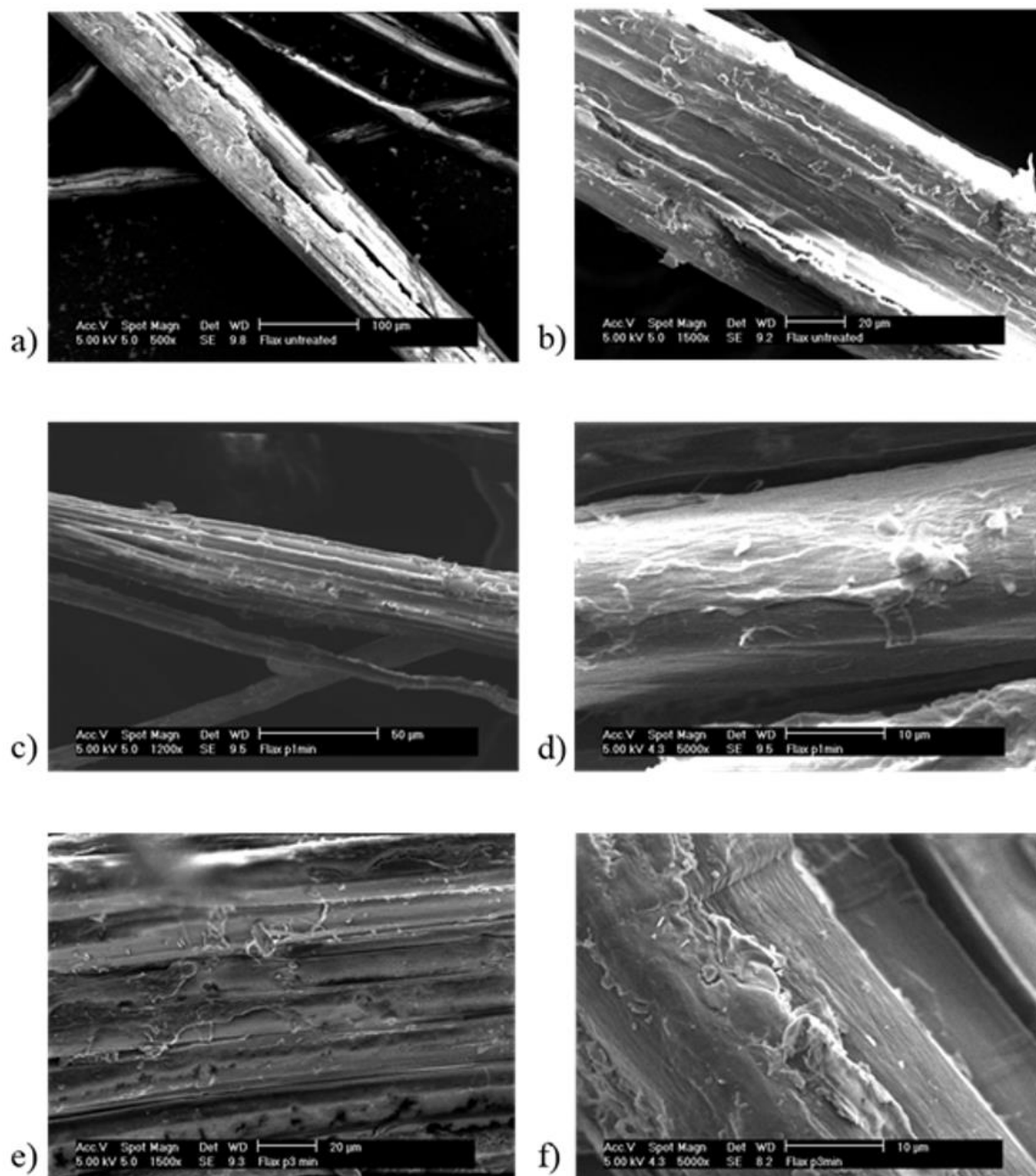
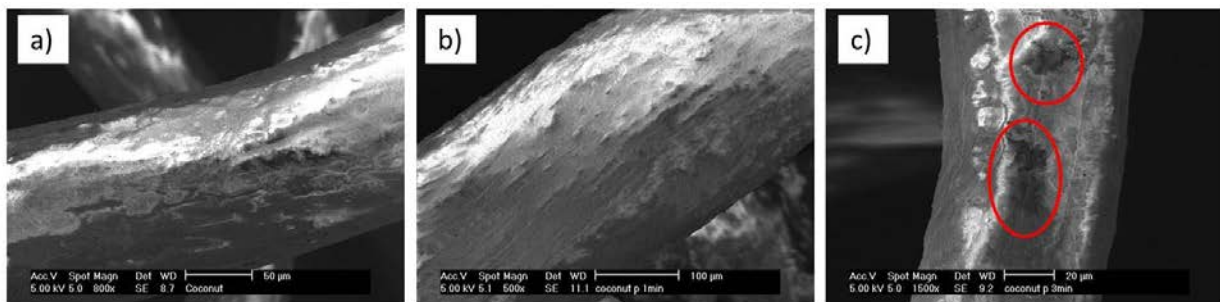


Figura 4.8: Fibras de lino sin tratar (a, b), tratadas con LPP durante 1' (c, d) y tratadas con LPP durante 3' (e, f)

En la Figura 4.8 a) y b) se observa que la fibra de lino sin tratar, tal cual fue proporcionada, presenta una capa de débil cohesión que cubre toda la fibra además de suciedad e impurezas. Tras el tratamiento, (Figura 4.8, micrografías c y d), esa capa desaparece, dejando una superficie más limpia y uniforme con ciertas ondulaciones, que pudieran ser las responsables de una buena unión mecánica entre las fibras y la matriz, lo que se traduce en una mejora de las propiedades mecánicas como ya se ha comentado en el punto 4.4.1. Por último, al tratar las fibras de lino durante 3 min, se observó que el efecto del tratamiento era nulo, y que la resistencia máxima alcanzaba los mismos valores que las fibras sin tratar (Tabla 4.5), lo que llevó a concluir que las fibras se deterioraron durante el tratamiento. En la micrografía e) de la Figura 4.8 se observan una especie de picaduras de color negro que confirman el deterioro de la fibra. Si las fibras han sido dañadas o rotas en zonas específicas, por un lado se ve comprometida la resistencia propia de la fibra y por otro se crean zonas de débil cohesión que hacen que la interfase fibra matriz se debilite.

En la fibra de coco, las diferencias morfológicas entre las fibras tratadas y sin tratar no son tan evidentes como en la fibra de lino (Figura 4.9) y no se pueden extraer conclusiones definitivas de las variaciones superficiales que tienen lugar. Sin embargo, de nuevo se observan daños en las fibras cuando éstas están sometidas al flujo de plasma durante 3 minutos (Figura 4.9 c), lo que corrobora una vez más que la duración idónea de tratamiento es de 1min.



**Figura 4.9:** Fibras de coco a) sin tratar, b) tratadas con LPP durante 1' y c) tratadas con LPP durante 3'

#### 4.4.3. ANÁLISIS TÉRMICO

Los tratamientos de plasma no afectan a las propiedades intrínsecas de los materiales y por tanto las propiedades térmicas de los materiales compuestos reforzados con fibras naturales tratadas con LPP no deberían verse modificadas. Mediante calorimetría diferencial de barrido (DSC) se realizó este estudio en el que se compararon la temperatura de fusión, entalpía de fusión y cristalinidad de los materiales, entre homólogos tratados y sin tratar y con la matriz sola



de LDPE para analizar la influencia del tratamiento LPP y de la adición de fibras, principalmente en la cristalinidad.

**Tabla 4.6: Propiedades térmicas de los materiales compuestos de lino y coco**

	$T_f$ (°C)	$\Delta H$ (Jg <sup>-1</sup> )	Cristalinidad (%)
	±2	±3	±2
LDPE	113	55	19
LDPE + lino ST	113	24	12
LDPE + lino LPP	112	32	16
LDPE + coco ST	113	26	13
LDPE + coco LPP	113	28	14

Como se puede observar en la Tabla 4.6, la cristalinidad del polietileno se ve afectada por la adición de fibras, disminuyendo su valor como era de esperar, ya que las fibras impiden la reorganización de las cadenas de polietileno evitando que haya tantas zonas cristalinas como antes del refuerzo. Por otro lado, se puede afirmar que el tratamiento de plasma no tiene efecto alguno sobre la cristalinidad, ya que, aunque se aprecia un ligero aumento cuando las fibras han sido tratadas, no es significativo puesto que está dentro del margen de error. Al añadir el refuerzo al LDPE, también disminuye la entalpia, lo que va ligado a la disminución de la cristalinidad. Al ser el material menos cristalino la entalpia de fusión ha de ser menor también. Hay que tener en cuenta, a la hora de interpretar los resultados obtenidos, el tamaño de muestra que se analiza, pues en el crisol del DSC se introducen entre 5 y 10 mg de muestra. En esa cantidad tan pequeña, y debido a la dispersión de las fibras en la matriz, es probable que la cantidad de fibras embebidas en el LDPE difiera de una muestra a otra y por tanto las diferencias encontradas, tanto en valores de entalpia como de cristalinidad, sean consideradas dentro del error establecido para cada medida mostrado en la Tabla 4.6. Lo que no sufre prácticamente ninguna variación es la temperatura de fusión, estando todos los valores dentro del margen de error de  $\pm 3$  °C, por lo que este parámetro no se ve afectado ni por la adición de fibras ni por el tratamiento de plasma. Se puede concluir, por tanto, que el tratamiento LPP no modifica las propiedades térmicas de ninguno de los materiales estudiados.



#### 4.4.4. ANÁLISIS QUÍMICO SUPERFICIAL

La microscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS) ha sido ampliamente utilizada para el estudio de la composición y modificaciones químicas que tienen lugar en las fibras naturales cuando éstas son sometidas a algún tratamiento químico [9–14]. El análisis por XPS se realizó únicamente sobre las fibras de lino, ya que aunque en diferente proporción, los grupos funcionales presentes en las fibras de lino y de coco son los mismos.

En la Figura 4.10 se observa el espectro obtenido a partir del análisis XPS y se puede afirmar que tanto las fibras de lino tratadas como sin tratar presentan un espectro muy sencillo que prácticamente sólo contiene carbono (EE = 285 eV) y oxígeno (EE = 533 eV), sin cantidades significativas de otros elementos como N, P, Ca, K, Na como cabría esperar por ser materiales naturales [9].

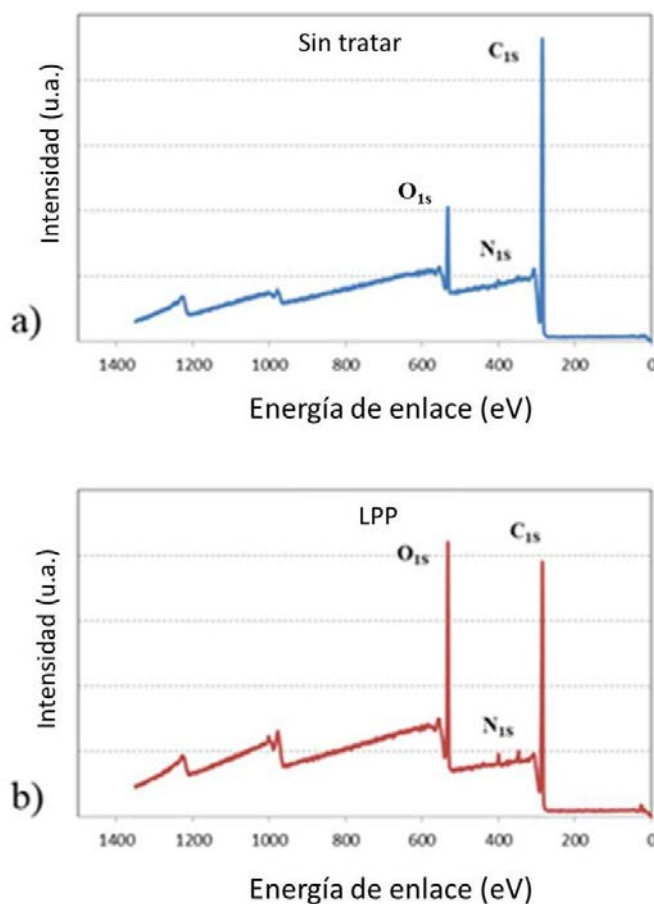


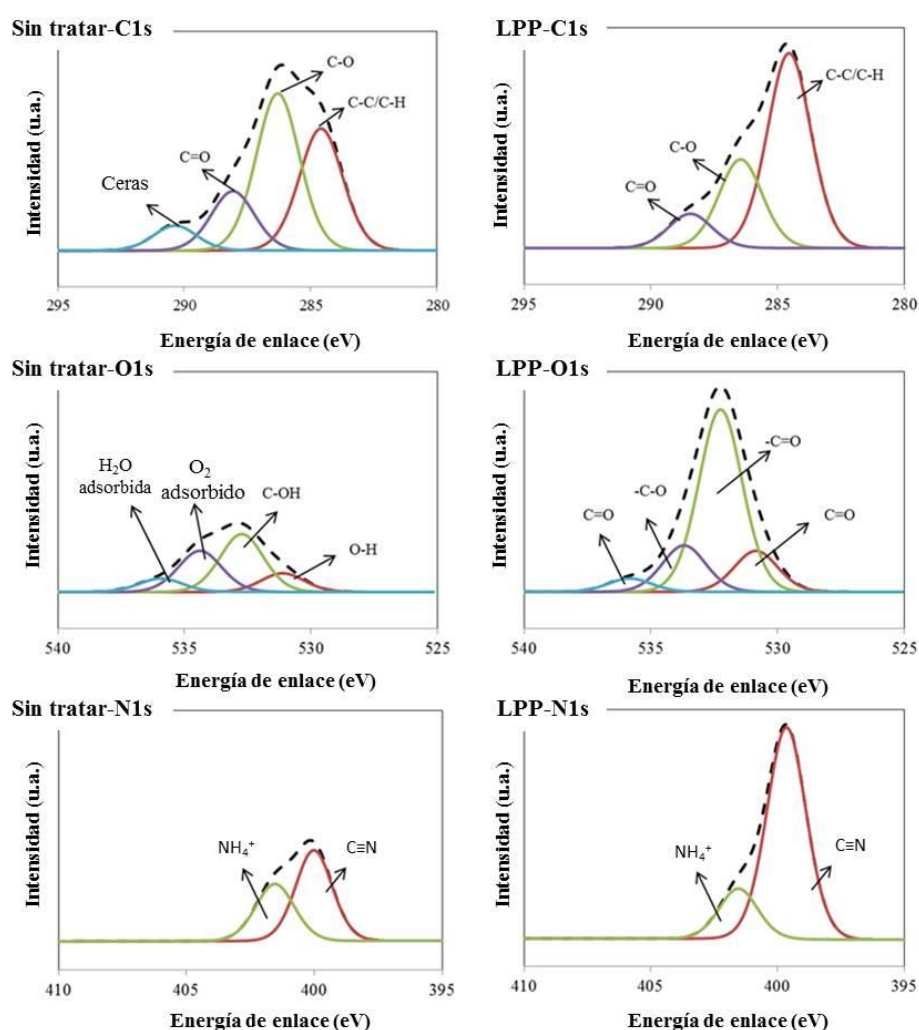
Figura 4.10: Espectro obtenido del análisis XPS para las fibras de lino sin tratar y tratadas con LPP

La principal diferencia que se aprecia entre las fibras tratadas y sin tratar es que después del tratamiento LPP la cantidad de oxígeno y nitrógeno aumenta mientras que la cantidad de carbono disminuye, por lo que las relaciones O/C y N/C aumentan (Tabla 4.7).

**Tabla 4.7: Porcentajes de los principales elementos y proporción de oxígeno y nitrógeno referidas al carbono de fibras de lino sin tratar y tratadas con LPP**

	C1s (%)	O1s (%)	N1s (%)	O/C (%)	N/C (%)
<b>Sin tratar</b>	85.6	12.9	1.5	15	2
<b>LPP</b>	80.9	16.1	3.0	20	4

Cuando se realiza la deconvolución de los espectros obtenidos se pueden observar los diferentes grupos funcionales existentes y sus energías de enlace y así comparar los cambios sufridos a causa del tratamiento LPP.



**Figura 4.11: Deconvolución de los espectros XPS de las fibras de lino sin tratar y tratadas con LPP**

Si se analiza la Figura 4.11, en base a los C1s, O1s y N1s, la primera conclusión que se puede extraer es que químicamente el tratamiento LPP no introduce nuevos grupos en la superficie de las fibras de lino, no obstante se analizará con detenimiento cada espectro.

En los C1s se puede observar que cuando las fibras de lino están sin tratar aparecen cuatro picos. Los tres primeros se corresponden con los grupos químicos C-C/C-H, C-OH/C-O-C y C=O/O-C-O, obtenidos a 285, 286.7 y 288.9 eV, respectivamente. Estos resultados están en línea con la composición química de los materiales poliméricos [15] así como con otros resultados obtenidos en la literatura sobre materiales celulósicos [16,17]. Estos tres picos, se encuentran también tras el tratamiento LPP, a las mismas energías de enlace aunque no en la misma proporción debido al aumento, ya comentado, en oxígeno y nitrógeno. Sin embargo el cuarto pico que aparece en las fibras de lino sin tratar a una energía de enlace de 290.77 eV, desaparece tras el tratamiento LPP. Varios autores afirman que entre 208.8 y 290.3 eV aparece en las fibras de lino un pico que se corresponde con el grupo químico O-C=O y que debe aparecer en pequeñas proporciones [14,18], o directamente no observarse [19]. Pero al realizar el tratamiento de plasma de baja presión este pico desaparece por completo por lo que se concluye que, de manera general, este pico se debe atribuir a otro grupo distinto del O-C=O que no pertenezca a la cadena principal de las fibras, ya que el plasma no podría eliminarlo. Zafeiropoulos et al. [10] afirman que en torno a 291 eV puede aparecer en la fibra de lino un pico asociado a la presencia de ceras o lípidos que además de estar presentes en la epidermis de la planta, lo hacen también en el interior del tallo en la barrera celular entre las propias fibras de lino contaminando su superficie. Por lo tanto, el cuarto pico que aparece se debe a la presencia de estas impurezas de ceras y/o lípidos que son eliminados tras el tratamiento LPP, lo cual estaría de acuerdo con el cambio morfológico y el aumento de la mojabilidad.

Si se analiza ahora el espectro de los O1s de las fibras sin tratar y se observan cuatro picos a 531.53, 533.15, 534.80 y 536.63 eV. El único pico que se corresponde con el grupo C-O es el centrado en 533.15 eV [20]. Los otros picos se corresponden con grupos hidroxilo (2.5%), oxígeno (3.9%) y agua adsorbida (1.2%), respectivamente. Por lo tanto, el 7.62% del 12.9% de oxígeno presente en las fibras antes del tratamiento (Tabla 4.7) representa diferentes productos adsorbidos en la superficie de las fibras. El pico encontrado a 531.53 eV se asocia a grupos hidroxilo metálicos como el  $Al^{3+}$  [21] o carboxilato ( $-COO^-$ ) [22]. El pico a 534.8 eV se corresponde con átomos de oxígeno adsorbidos en la superficie de las fibras de lino [23] y el situado a una energía de enlace de 536.6 eV representa principalmente agua [24]. Si se analizan

los picos encontrados para las fibras tratadas vemos que todos ellos se asocian a grupos carbonilo. A 531.3 eV se encuentra un pico asociado al grupo C=O [25], a 532.7 y 534.1 eV aparecen otros dos picos relacionados con los grupos  $\text{-C=O}$  y  $\text{-C-O}$  respectivamente [26] y a 536.3 el correspondiente con el estado  $\sigma^*$  del grupo C-O, [27]. Todos estos picos ya se encontraban en las fibras de lino antes del tratamiento y aunque su cantidad ha podido verse modificada es algo que no se puede confirmar, pero se hacen más visibles después del tratamiento.

En la deconvolución de los N1s se observan dos picos con energías de enlace de 400.3 y 402 eV, que se corresponden con los grupos  $\text{C}\equiv\text{N}$  y  $\text{NH}_4^+$ , respectivamente [28]. El grupo  $\text{C}\equiv\text{N}$  es un grupo polar que se ve incrementado ligeramente, desde un 0.9 hasta un 2.2%, después del tratamiento LPP.

Por lo tanto, y para resumir todo lo descrito anteriormente, después del tratamiento LPP, la cantidad de carbono disminuye, sin embargo los grupos C-C/C-H se ven incrementados. Esto es debido a que durante el tratamiento se produce la pérdida de agua, como se ha visto en el análisis del espectro XPS de los O1s, donde los grupos debidos a la absorción de agua desaparecen tras el tratamiento y los grupos carbonilo y  $\text{C}\equiv\text{N}$  aumentan. Esto, a su vez, justifica el aumento en mojabilidad obtenido tras el tratamiento mediante las medidas de ángulo de contacto, que se debe por tanto, más que a un cambio químico en la superficie de las fibras, a la deshidratación superficial y limpieza de las mismas.

## **4.5. DURABILIDAD DE LOS MATERIALES COMPUESTOS**

### **4.5.1. INTRODUCCIÓN**

Es de suma importancia conocer la durabilidad de los materiales cuando están sometidos a condiciones de envejecimiento adversas y en el caso que nos ocupa analizar qué tipo de fibra responde mejor cuando está sometida a elevadas temperaturas y a un alto grado de humedad, estudiando el efecto que tiene el tratamiento LPP de las fibras sobre esta característica.

Para este estudio se fabricaron los materiales compuestos de lino y coco reforzados al 30% tanto con fibras tratadas como sin tratar. Los materiales se sometieron a dos condiciones de envejecimiento distintas, bajo condiciones de alta temperatura, en una estufa a 73 °C y en la misma estufa a la misma temperatura pero inmersos en agua. En ambos casos los tiempos de

envejecimiento fueron 1, 2, 8, 30 y 60 días. Tanto el efecto del tratamiento como del tipo de fibra se analizaron mediante las propiedades mecánicas de los materiales compuestos, realizando ensayos de flexión en tres puntos, y ensayos de absorción de agua, mediante medidas de ganancia de peso y aplicando la ley de Fick.

#### 4.5.2. PROPIEDADES MECÁNICAS

##### 4.5.2.1. Influencia del tipo de fibra

En primer lugar se evaluó la respuesta de cada tipo de fibra a las condiciones de envejecimiento mediante el análisis de los resultados obtenidos en los ensayos de flexión. En la Figura 4.12 se observa la máxima resistencia a flexión y el módulo de Young del LDPE, y de los materiales reforzados con fibras sin tratar, de lino (LSP) y de coco (CSP), todos ellos sometidos únicamente a alta temperatura. En ambos refuerzos aumentan la resistencia a flexión y el módulo de Young del LDPE en todos los tiempos de envejecimiento, y observando de nuevo que los valores obtenidos para los materiales de lino son superiores a los materiales de coco. A medida que aumenta el tiempo de envejecimiento la diferencia existente entre la resistencia del LDPE y la de los materiales compuestos se hace menor debido principalmente a que el polietileno a partir del segundo día aumenta su resistencia en un 40% disminuyendo su módulo, por lo que el material plastifica aumentando su deformación máxima. Esto sucede debido al aumento de la temperatura, la cual produce una reorganización de las cadenas de polietileno aumentando su cristalinidad [29] y por tanto el valor de resistencia, tal y como se muestra en la Tabla 4.8. Los valores se calcularon a partir de ensayos dinámicos de DSC con un ciclo de aumento de la temperatura desde 20 a 180 °C a una velocidad de calentamiento de 5 °C/min a cada uno de los tiempos de envejecimiento.

**Tabla 4.8: Evolución de la cristalinidad del LDPE debido al aumento de la temperatura**

<b>t envejecimiento</b>	<b>Cristalinidad LDPE</b>
<b>(días)</b>	<b>(%)</b>
<b>0</b>	18
<b>1</b>	25
<b>8</b>	27
<b>30</b>	31
<b>60</b>	32

Por otro lado, y analizando ahora los materiales compuestos, ambos mantienen prácticamente los mismos valores de resistencia a lo largo de todo el periodo de envejecimiento. Sin embargo el módulo de Young, tanto en los materiales de lino como en los de coco aumenta, en el caso del coco a partir ya del primer día para luego prácticamente mantenerse y en el caso del lino va aumentando paulatinamente hasta los treinta días. Por lo que, para resumir, los materiales compuestos se vuelven más rígidos cuando están sometidos a elevada temperatura y el LDPE plastifica.

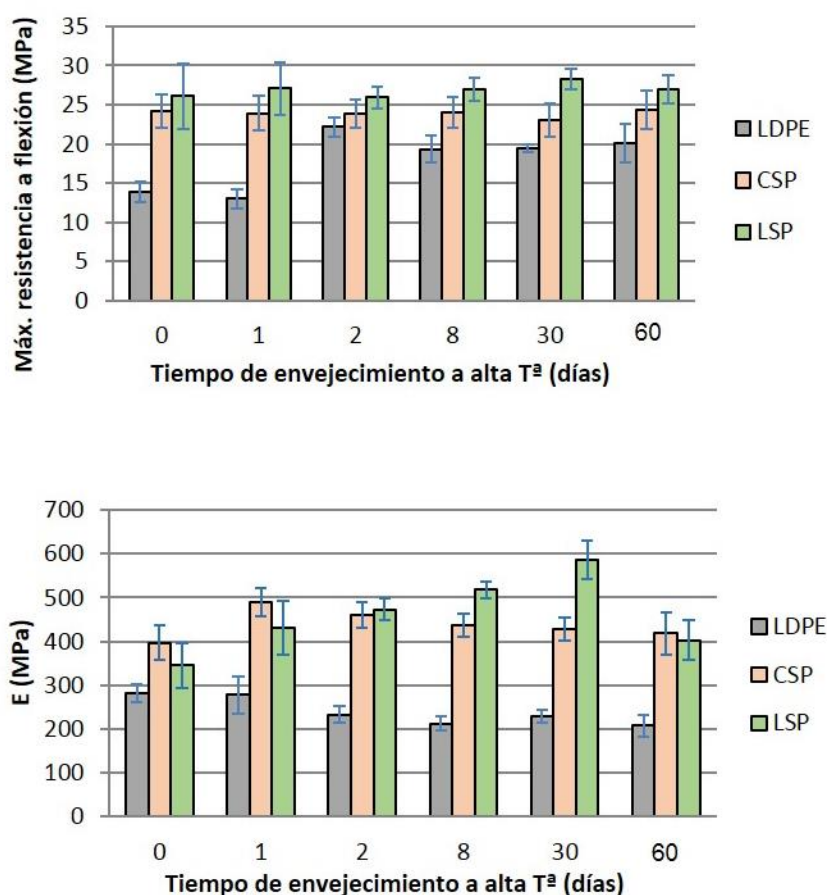


Figura 4.12: Propiedades mecánicas de los materiales sometidos a alta Tª

La condición de envejecimiento de alta temperatura e inmersión en agua es la más adversa debido principalmente a la absorción de agua. En los resultados obtenidos se observa una mayor influencia en los materiales compuestos que en el LDPE.

En primer lugar, analizando el comportamiento del LDPE se puede observar, en la Figura 4.13, que es prácticamente el mismo al ya descrito en el caso anterior, es decir aumenta su resistencia y disminuye ligeramente su módulo a partir del segundo día, haciendo que plastifique.

Por lo que se puede afirmar que la nueva variable introducida en este caso, la humedad, no afecta al comportamiento del LDPE, lo cual, considerando que se trata de un material hidrófobo, es de esperar.

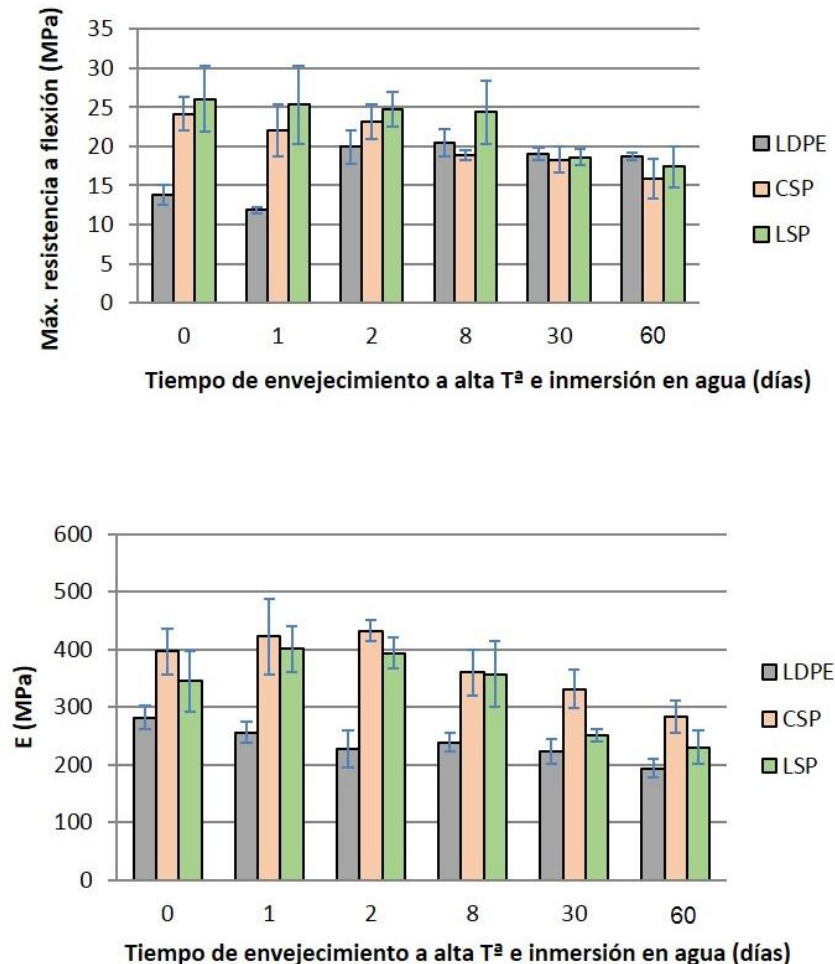


Figura 4.13: Propiedades mecánicas de los materiales sometidos a alta Tª e inmersión en agua

Los materiales compuestos sí se ven muy afectados por la inmersión en agua. A partir del octavo día, para el caso de los materiales de coco, y del trigésimo día, para los materiales de lino, la resistencia disminuye drásticamente hasta alcanzar valores inferiores a los del polietileno sin reforzar al cabo de los 60 días. El lino aguanta esta condición mejor que el coco observándose un descenso de propiedades transcurrido un mes, mientras que en el coco se observa al cabo de una semana. El módulo de Young también disminuye, aunque sufre un ligero aumento al inicio como en el caso anterior, comienzan a disminuir en cuanto la absorción de agua adquiere importancia para ambos materiales.



Es importante, por lo tanto, tener en cuenta que los materiales compuestos reforzados con fibras naturales y sometidos a ambientes de alta humedad se ven muy afectados debido al carácter hidrofílico de las fibras, que hace que se produzca una importante absorción de agua por parte de los materiales [30], debilitando la interfase fibra-matriz y por lo tanto empeorando sus propiedades mecánicas. Se comprobó también que la mojabilidad del LDPE no se veía modificada por el refuerzo de las fibras, no obteniendo variación alguna en los valores de energía superficial y que además el tratamiento LPP tampoco tenía influencia en este valor como se puede observar en la Tabla 4.9. Por tanto, se comprueba que la absorción de agua es únicamente debida al refuerzo de fibras naturales.

Tabla 4.9: Influencia de las fibras de lino y del tratamiento LPP en la energía superficial del LDPE

	Energía superficial (mJ/m <sup>2</sup> )		
	$\gamma_T$	$\gamma_p$	$\gamma_d$
<b>LDPE</b>	32.38	31.23	1.15
<b>LDPE+lino</b>	32.04	31.21	0.83
<b>LDPE+lino LPP</b>	33.61	32.24	1.37

#### 4.5.2.2. Influencia del tratamiento LPP

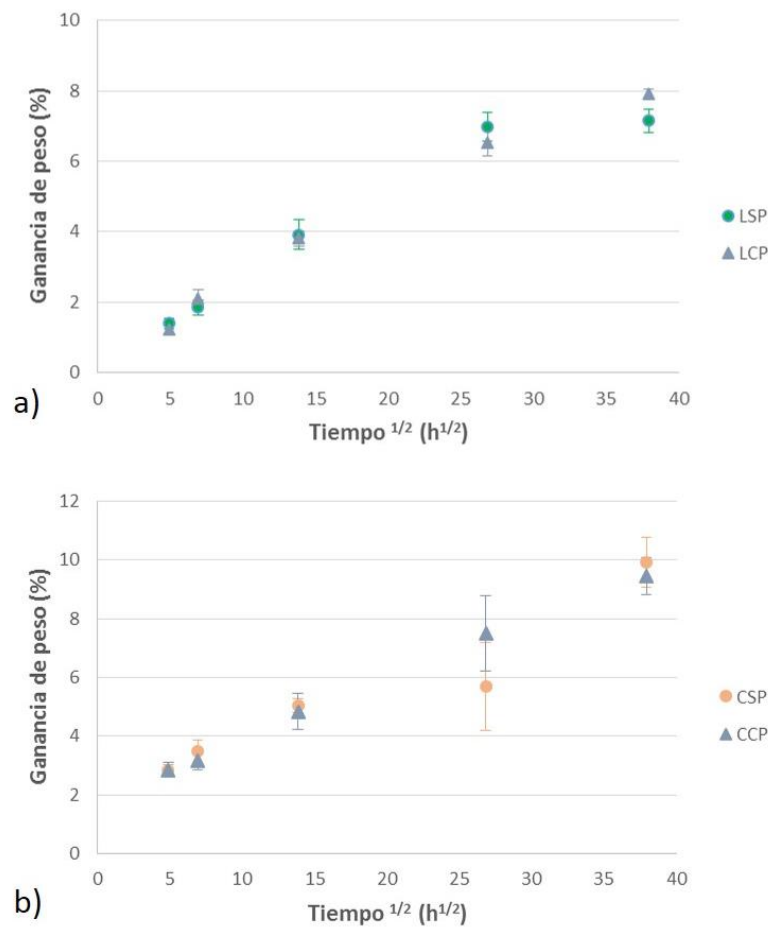
A la vista de los resultados anteriores, es necesario mejorar el comportamiento de los materiales compuestos frente a condiciones adversas, principalmente frente a las de elevada humedad. Se analiza, por tanto el efecto del tratamiento LPP sobre ambos tipos de fibras en el comportamiento mecánico de los materiales compuestos frente a las mismas condiciones de envejecimiento descritas en el apartado 4.5.2.1 junto con la ganancia de peso por parte de cada material compuesto, pudiendo así, calcular el coeficiente de difusión del agua a través de cada material, tanto con fibra tratada como sin tratar con LPP.

La Figura 4.14 muestra la ganancia de peso de cada material compuesto de lino y coco (LSP y CSP) comparándolo con su homólogo de fibras tratadas (LCP y CCP) cuando están sometidos a la condición de envejecimiento de elevada temperatura e inmersión en agua. Como se ha comprobado al inicio de este capítulo, el tratamiento LPP provoca un incremento en la mojabilidad de las fibras [31] por lo que sería lícito pensar que los materiales cuyas fibras han sido tratadas con LPP absorberán más agua que aquellos que no fueron tratados y por tanto su durabilidad se vería comprometida. Sin embargo, y en contra de lo esperado, los materiales



cuyas fibras fueron tratadas presentan una menor o similar absorción de agua que los materiales sin tratar. Esto se puede explicar debido a la mejora en la adhesión entre la matriz y las fibras. Esta buena unión entre matriz y refuerzo actúa como una barrera que no deja penetrar la humedad. Por lo tanto, el posible efecto negativo que podía tener el tratamiento de plasma frente a ambientes húmedos queda totalmente descartado.

A la vista de la Figura 4.14 también se puede concluir que las fibras de coco absorben mayor cantidad de agua que las fibras de lino, que parecen alcanzar su máxima absorción transcurridos los sesenta días.



**Figura 4.14:** Ganancia de peso de los materiales compuestos de lino a) y coco b) sin tratar y tratados con LPP en función del tiempo de envejecimiento

Los materiales de LDPE no aparecen representados puesto que su absorción de agua es prácticamente nula a lo largo de todo el tiempo de envejecimiento.

De acuerdo con las leyes de Fick [32] se calculó el coeficiente de difusión de los diferentes materiales para corroborar los resultados obtenidos con la ganancia de peso. Los

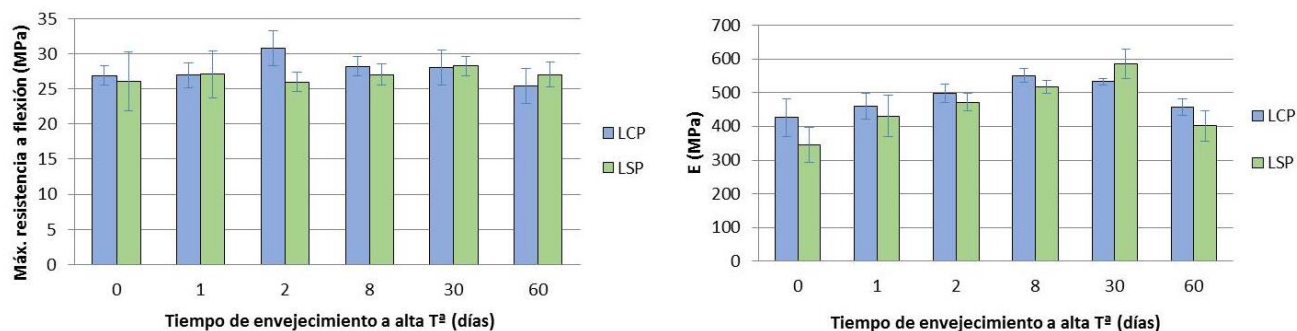
materiales compuestos de coco, a la vista de la Figura 4.14, no parece que tengan un comportamiento que siga la ley de Fick. Algunos autores afirman que las fibras de coco, responsables de la absorción de agua de los materiales compuestos, sólo siguen las leyes de Fick a temperatura ambiente, y no lo hacen a temperaturas superiores a ésta, como es el caso que nos ocupa y por lo tanto el valor de absorción de agua del equilibrio,  $M_m$ , no se puede obtener [33]. Por lo tanto solo se calculan los coeficientes de difusión de los materiales compuestos de lino tratados con LPP y sin tratar. El valor de absorción de agua del equilibrio de los materiales de lino se puede obtener de la Figura 4.14. Sin embargo no se puede asegurar que los materiales compuestos alcancen la saturación al cabo de sesenta días, especialmente en los materiales tratados con LPP ya que no parece que la curva de ganancia de peso se estabilice como en el caso de los materiales sin tratar. Estudios realizados sobre materiales compuestos de PP- lino al 30% informan de que el valor de  $M_m$  está en torno al 6% [34], lo que está en línea con lo obtenido en este trabajo que está en torno al 7%. Otros estudios realizados con matrices diferentes a poliolefinas como puede ser una resina epoxi reforzada con fibras de lino, arrojan valores de coeficientes de difusión mayores, pero en estos casos no sólo absorben agua las fibras naturales sino también la matriz y por lo tanto es lógico que el coeficiente de difusión sea mayor [35]. En consecuencia se han tomado como valores válidos de  $M_m$  los obtenidos en este trabajo. En la Tabla 4.10 se observan los valores seleccionados de absorción de equilibrio y los correspondientes coeficientes de difusión.

**Tabla 4.10: Coeficientes de difusión de los materiales compuestos de lino tratados (LCP) y sin tratar (LSP)**

	$M_m$ (%)	$D \times 10^9$ (cm <sup>2</sup> /s)
LSP	7.2	9.35
LCP	8	9.23

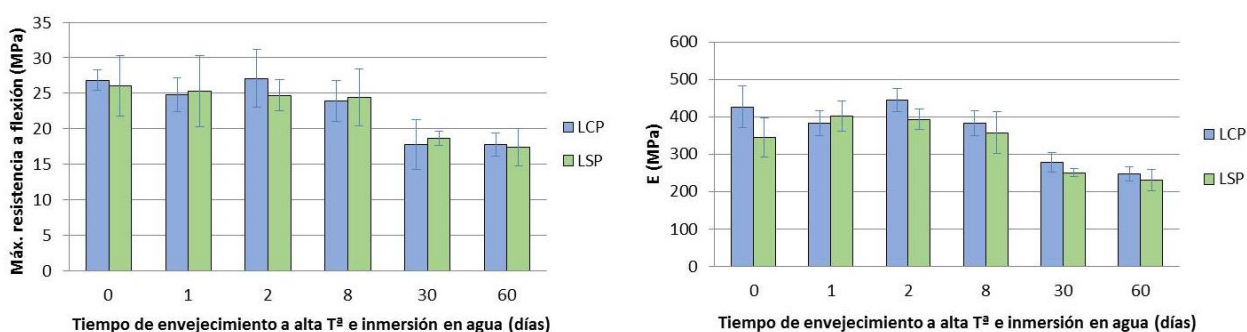
Los resultados anteriores confirman lo observado con los cálculos de ganancia de peso. El hecho de que las fibras de lino hayan sido tratadas con LPP, y por tanto aumenten su mojabilidad, no repercute en una mayor absorción de agua por parte de éstas. Los valores de absorción de equilibrio fueron considerados como el valor máximo de la absorción relativa,  $M_t$ , y por lo tanto, para el caso de los materiales LCP este valor real sea superior al escogido (8%) ya que la saturación se alcanzaría después de sesenta días. Consecuentemente, el valor del coeficiente de difusión sería menor al obtenido y se reafirmaría el hecho de que la difusión de agua en los materiales tratados con LPP es menor que en aquellos que no lo están.

Si se comparan los resultados obtenidos en los ensayos de flexión en tres puntos de los materiales compuestos de lino tratados y sin tratar, se observa que para el caso en el que no están sumergidos en agua, la tendencia de los materiales LCP es la misma que la observada en la Figura 4.12, obteniendo en algunos casos ligeros aumentos en resistencia y módulo, pero poco significativos si se tiene en cuenta el error de las medidas (Figura 4.15).



**Figura 4.15: Propiedades mecánicas de los materiales compuestos de lino tratados (LCP) y sin tratar (LSP) sometidos a alta temperatura**

Lo mismo ocurre cuando los materiales compuestos están sumergidos en agua. Los valores de propiedades mecánicas no se ven prácticamente alterados cuando las fibras han sido tratadas con LPP, siguiendo el mismo comportamiento que aquellos sin tratar, si bien se encuentran aumentos sobre todo en módulo como se puede observar en la Figura 4.16.



**Figura 4.16: Propiedades mecánicas de los materiales compuestos de lino tratados (LCP) y sin tratar (LSP) sometidos a alta temperatura e inmersión en agua**

Analizando los resultados obtenidos para los materiales compuestos reforzados con coco se puede ver en la Figura 4.17 que cuando sólo están sometidos a elevada temperatura el tratamiento LPP aumenta los valores de resistencia a flexión, sin embargo el módulo disminuye ligeramente, confiriéndole cierta plasticidad a los materiales CCP.

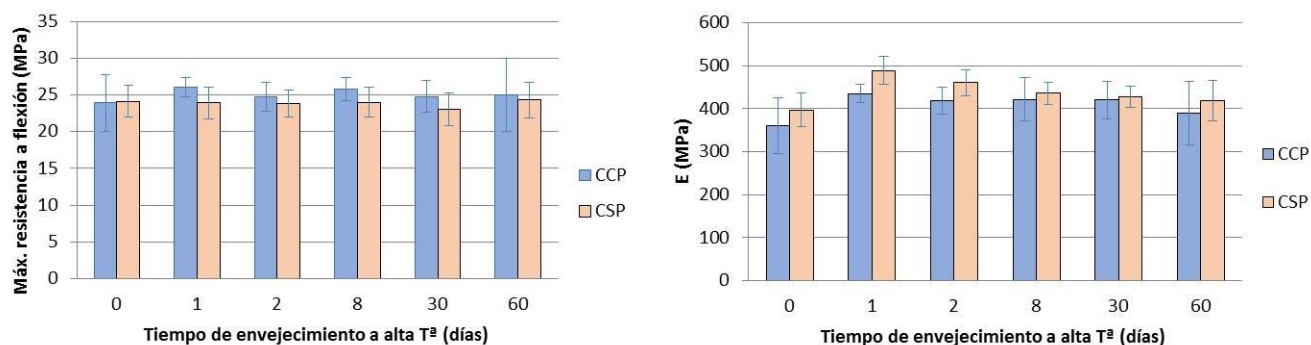


Figura 4.17: Propiedades mecánicas de los materiales compuestos de coco tratados (CCP) y sin tratar (CSP) sometidos a alta temperatura

Algo similar ocurre cuando los materiales han estado sumergidos en agua durante el tiempo de envejecimiento. La resistencia a flexión se ve ligeramente aumentada cuando las fibras de coco fueron tratadas con LPP mientras que los valores de módulo disminuyen ligeramente o permanecen igual.

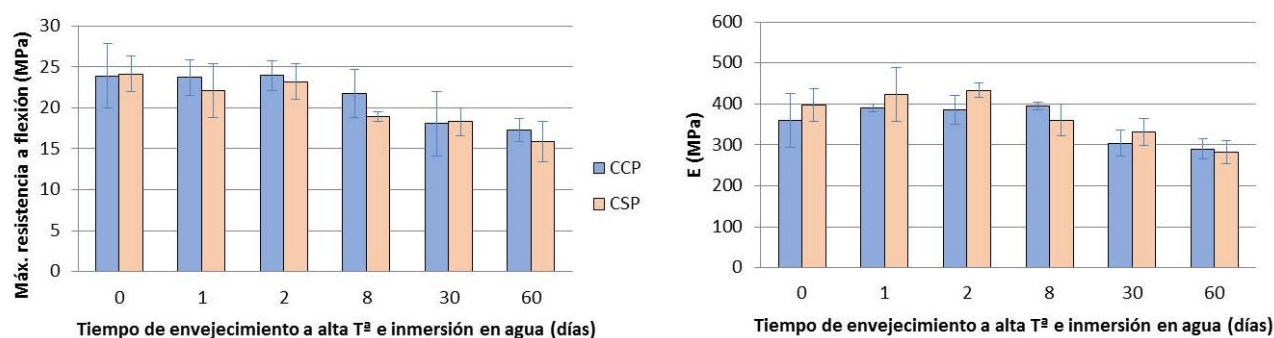


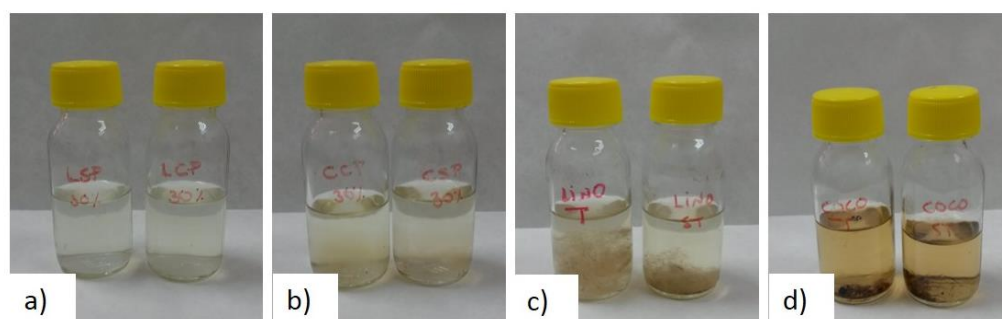
Figura 4.18: Propiedades mecánicas de los materiales compuestos de coco tratados (CCP) y sin tratar (CSP) sometidos a alta temperatura e inmersión en agua

Hay que destacar que el efecto del tratamiento LPP se hace más visible en los composites de coco que en los de lino, lo cual puede ser debido a que éstas fibras absorben más agua que las de lino y por tanto el tratamiento LPP juega un papel más importante tratando de impedir la absorción de agua por parte de las fibras.

Para concluir, se puede afirmar que el tratamiento LPP tiene un efecto positivo en la durabilidad de materiales compuestos reforzados con fibras naturales, ya que la unión formada entre refuerzo y matriz actúa como barrera frente a la humedad lo que repercute en una ligera mejora de las propiedades mecánicas a lo largo de todo el periodo de envejecimiento.

### 4.5.3. ESPECTROSCOPIA ULTRAVIOLETA (UV)

Tras el tiempo máximo de envejecimiento, 60 días, el agua donde estuvieron sumergidas las probetas de los materiales compuestos cambió su color adquiriendo una tonalidad amarilla. Por ello, se sumergieron las fibras solas de lino y coco tratadas (FLP y FCP) y sin tratar (FLSP y FCSP) durante el mismo tiempo para estudiar qué componente de las fibras naturales era el causante del cambio de color y por tanto el que se había eliminado y disuelto en agua durante el envejecimiento. En la Figura 4.19 se puede observar el cambio de color del agua al cabo de 30 días, de los materiales compuestos de lino y coco, a) y b), respectivamente y de las fibras solas de lino y coco, c) y d). Lo que más destaca de esta imagen es que los materiales de coco amarillean en mayor medida el agua que los materiales de lino.



**Figura 4.19:** Líquidos al cabo de 30 días de envejecimiento de a) composites de lino con LPP y sin tratar, b) composites de coco con LPP y sin tratar, c) fibra de lino con LPP y sin tratar y d) fibra de coco con LPP y sin tratar

En primer lugar se realizó un estudio de la variación de pH. El valor inicial del pH del agua empleada tenía un valor de 7.5 y tal y como se observa en la Tabla 4.11 este valor decrece cuando los materiales compuestos o las fibras han estado sumergidos volviendo el agua más ácida.

**Tabla 4.11:** Valores de pH del agua donde estuvieron inmersos los materiales y las fibras solas al cabo de 60 días

Tiempo (días)	pH								
	LDPE	LSP	LCP	FLSP	FLP	CSP	CCP	FCSP	FCP
60	9.86	5.64	5.06	7.03	6.87	4.26	4.26	4.73	4.14

El agua donde estuvieron sumergidas las probetas de LDPE no cambió prácticamente su color observando únicamente cierta turbidez provocada por el paso del tiempo y se comprueba

también con las medidas de pH que éste fue el único caso en el que el agua aumentó su pH. Los materiales compuestos de coco y las fibras de coco solas (CSP, CCP, FCSP y FCP) tienen un efecto más marcado que los de lino (LSP, LCP, FLSP y FLP) en la reducción del pH del agua pasando desde 7.5 hasta valores en torno a 4 mientras que los materiales de lino disminuyen el pH del agua hasta valores comprendidos entre 5 y 7. Por lo tanto, se puede deducir que la sustancia disuelta en agua podría tratarse del componente mayoritario de las fibras de coco y que en las fibras de lino está presente en menor medida, como es el caso de la lignina [36]. Además debido al color de la lignina es más probable que haya sido ésta la causante de amarillear [37,38] el agua y no la celulosa (componente mayoritario en las fibras de lino) que es comúnmente blanca. Consecuentemente se seleccionó una lignina comercial con un pH ácido (3.5) y soluble en agua y se fue diluyendo hasta alcanzar un color similar al obtenido en el agua empleada en los ensayos de envejecimiento. Se prepararon tres disoluciones patrón a tres concentraciones distintas de lignina, 0.1, 0.05 y 0.025 % en peso de lignina y mediante espectroscopía ultravioleta se observó a qué longitud de onda,  $\lambda$ , la lignina tenía su máxima absorbancia. En la Figura 4.20 se pueden ver los espectros UV para cada disolución de lignina y concluir que las tres tienen el pico de máxima absorbancia a una longitud de onda de 280 nm. Esto se debe a grupos hidroxilo fenólicos conjugados con grupos  $\alpha$ - carbonilos, enlaces C=C o grupos bisfenol presentes en la lignina [39].

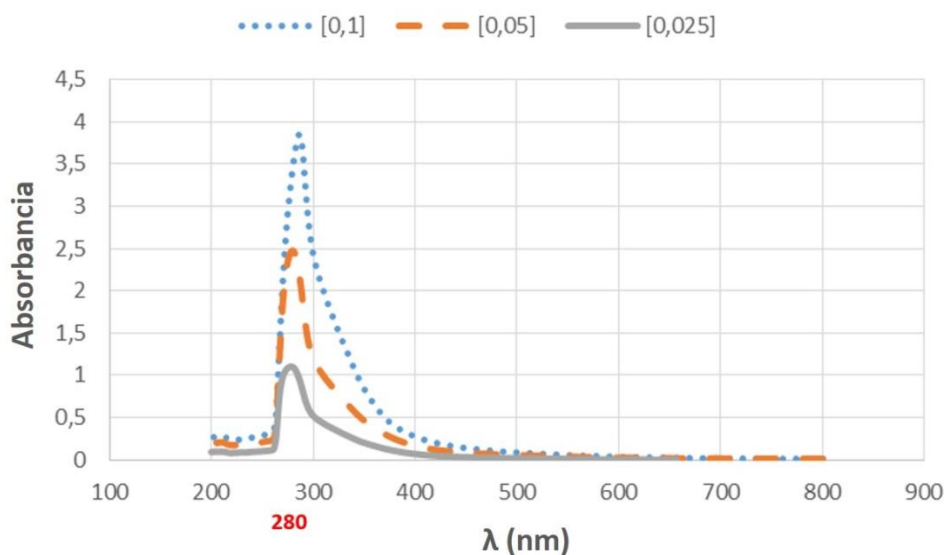
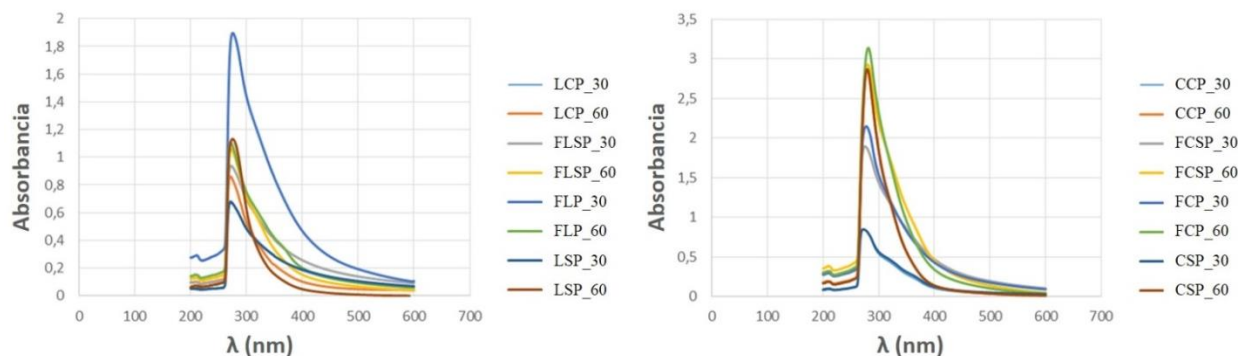


Figura 4.20: Espectros UV de disoluciones patrón de lignina

Se realizó, por tanto, una curva de calibración de la lignina a 280 nm y se analizaron también los espectros UV de todos los líquidos donde estuvieron sumergidos tanto los materiales compuestos como las fibras naturales.



**Figura 4.21:** Espectros UV de los líquidos donde estuvieron inmersos los materiales compuestos y las fibras naturales (lino izquierda y coco derecha)

El pico de máxima absorbancia para todos estos líquidos está representado en la Figura 4.21, tanto para los líquidos expuestos a 30 como a 60 días de envejecimiento, y se obtiene para un valor de  $\lambda = 280$  nm. Esto confirma que efectivamente es la lignina la sustancia mayoritariamente disuelta en el agua [40].

La concentración de lignina presente en cada líquido se calculó a partir de la curva de calibración realizada a 280 nm y los resultados obtenidos se pueden ver en la Tabla 4.12. Como comprobación de que la sustancia disuelta proviene de las fibras naturales, la concentración de lignina obtenida en los líquidos donde estuvieron inmersas las probetas de LDPE fue cero.

**Tabla 4.12:** Concentración de lignin en cada líquido tras el tiempo de envejecimiento

t (días)	Concentración lignina (mg/ml)								
	LDPE	LSP	LCP	FLSP	FLP	CSP	CCP	FCSP	FCP
<b>30</b>	0	0.12	0.15	0.19	0.20	0.17	0.18	0.47	0.54
<b>60</b>	0	0.25	0.18	0.23	0.23	0.30	0.76	0.80	0.83

Se observa como los materiales compuestos de coco pierden más lignina que los materiales de lino y que a su vez, como era de esperar, las fibras naturales solas más que los materiales compuestos.



En cuanto al efecto del tratamiento LPP en la pérdida de lignina de los materiales se puede decir que en el caso del lino no tiene apenas influencia obteniendo prácticamente los mismos valores de concentración de lignina en el agua donde estuvieron las fibras solas tratadas con LPP y sin tratar. En el caso de los composites de lino, la variación es poco significativa ya que aumenta ligeramente tras el tratamiento LPP al cabo de 30 días y disminuye, también de manera muy tenue, transcurridos 60 días.

En el caso del coco, el tratamiento LPP parece tener un efecto más marcado ya que en todos los casos la concentración de lignina aumenta tras el tratamiento, si bien, sólo en el caso de los materiales compuestos al cabo de 60 días esta diferencia es más acentuada.

Por lo tanto, se puede concluir que el tratamiento LPP no tiene un claro efecto en la pérdida de lignina, sin embargo, el coco pierde mucha más cantidad que el lino (en torno a un 300% más) con lo que se puede suponer que la limpieza de las fibras de coco tras el tratamiento LPP podría dejarlas más expuestas y favorecer una ligera pérdida de lignina.

Dado que la lignina es el material que confiere resistencia a la pared celular y a toda la fibra, su pérdida supone un problema para los materiales compuestos reforzados con fibras naturales. Por lo tanto, una deslignificación tiene como consecuencia el deterioro del material y la reducción de sus propiedades mecánicas [41,42].

#### **4.5.4. ESTIMACIÓN DE LA VIDA ÚTIL DE LOS MATERIALES COMPUESTOS**

La predicción de la vida útil de los materiales es un dato de gran ayuda a la hora de diseñar y proyectar nuevos componentes, pero no siempre es tarea fácil. El análisis termogravimétrico junto con la ecuación de Toop [43] proporciona un método rápido y eficaz para estimar la vida en servicio de los materiales poliméricos según el procedimiento descrito en el epígrafe 3.5.5.

Se realizó el análisis termogravimétrico de los materiales compuestos de lino y coco al 20 y al 30% de refuerzo, así como del LDPE, a seis velocidades de calentamiento distintas. A partir de los valores obtenidos de la temperatura del pico de la derivada de la curva de descomposición y las velocidades de ensayo, se calculó el valor de la energía del proceso de acuerdo a la ecuación (3.9) del modelo de Kissinger (ecuación tipo Arrhenius), a partir de la pendiente de la



recta como se muestra en la Figura 4.22. Los valores obtenidos para cada material se observan en la Tabla 4.13.

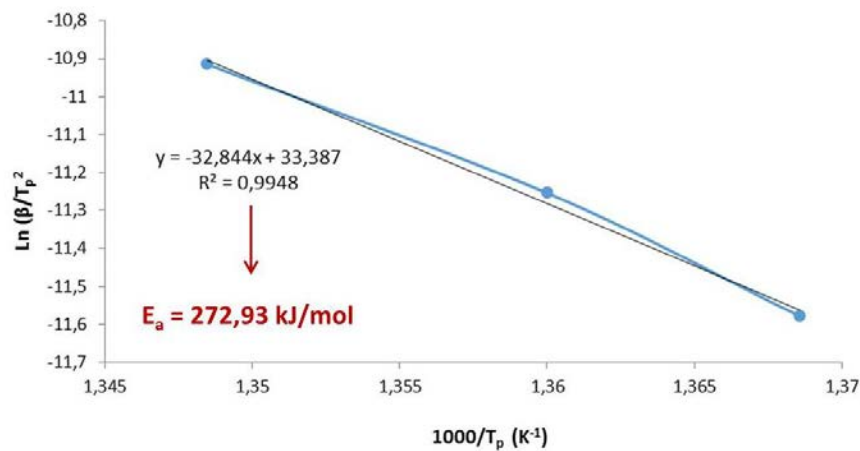


Figura 4.22: Obtención de  $E_a$  a partir del ajuste lineal según el modelo cinético de Kissinger

Tabla 4.13: Valores de energía de descomposición según el modelo de Kissinger

$E_a$	LDPE	LSP 20	LCP 20	CSP 20	CCP 20	LSP 30	LCP 30	CSP 30	CCP 30
(kJ/mol)	192.46	104.43	272.93	189.70	163.37	179.66	277.78	179.13	231.81

El modelo cinético de Kissinger asume que el mecanismo de reacción es de orden 1. Según este método, la energía de activación necesaria para la descomposición de cada material, es la misma a lo largo de todo el proceso.

Analizando los resultados obtenidos en la Tabla 4.13 no se puede extraer una tendencia clara ni en cuanto a influencia del tipo de fibra ni referente al tratamiento LPP. De manera general, parece que los materiales de lino necesitan una mayor energía de descomposición que los de coco y que con el tratamiento de plasma este valor se incrementa significativamente en todos los materiales menos en los composites de coco reforzados al 20 %. También parece que a mayor contenido de fibras naturales de refuerzo, la energía necesaria para la reacción aumenta. Para confirmar estas hipótesis, obtenidas a partir del modelo de Kissinger, se recurrió a otro modelo cinético en el cual, la energía del proceso se calcula como una función del grado de conversión. Este modelo, “Model Free Kinetics” (MFK), forma parte del software STAR<sup>e</sup> de Mettler Toledo.

Para cada material, a partir del análisis termogravimétrico, se obtuvieron las curvas de conversión y a partir de éstas, la energía de activación de la reacción de descomposición en función del grado de conversión, según el proceso esquematizado en la Figura 4.23.

Como se puede observar (Figura 4.23), el programa es capaz de estimar, a partir de la energía de activación, el tiempo de vida del material para una o varias temperaturas, simulando un ciclo isoterma a dichas temperaturas. Este tiempo podrá ser comparado con el obtenido mediante la ecuación de Toop, aunque hay que tener en cuenta que tanto al principio de la reacción como al final el error en la estimación es muy alto.

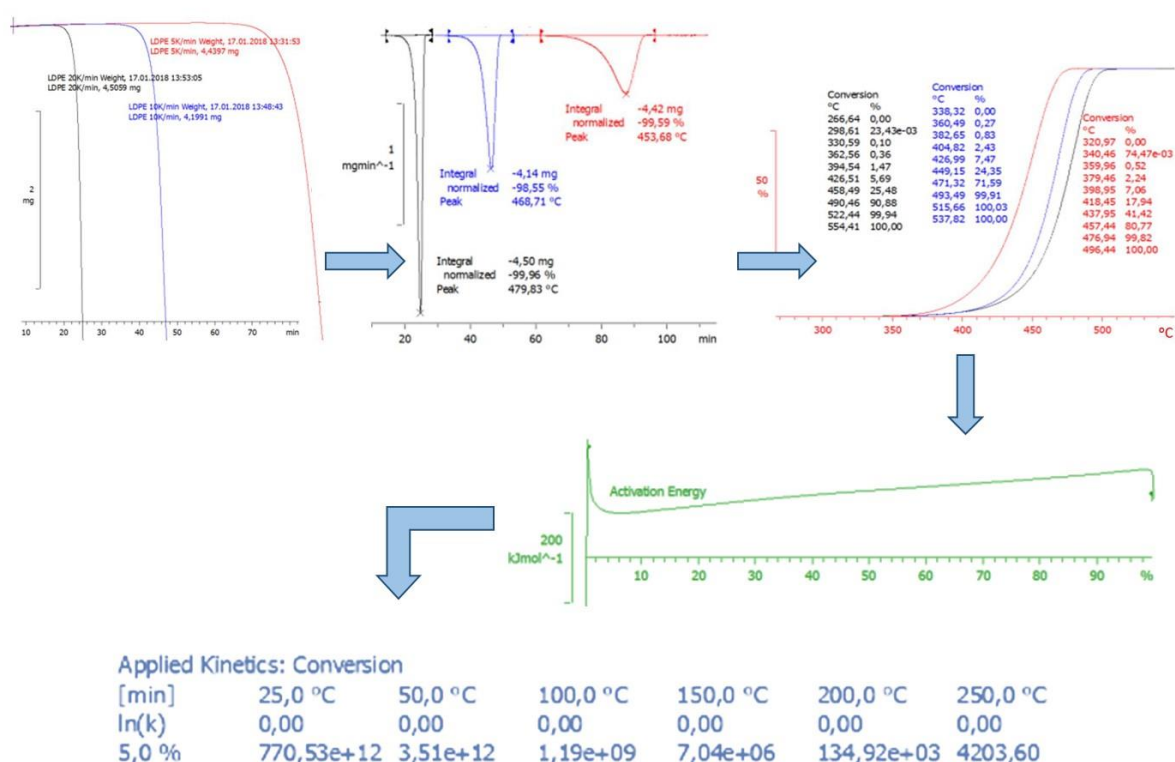
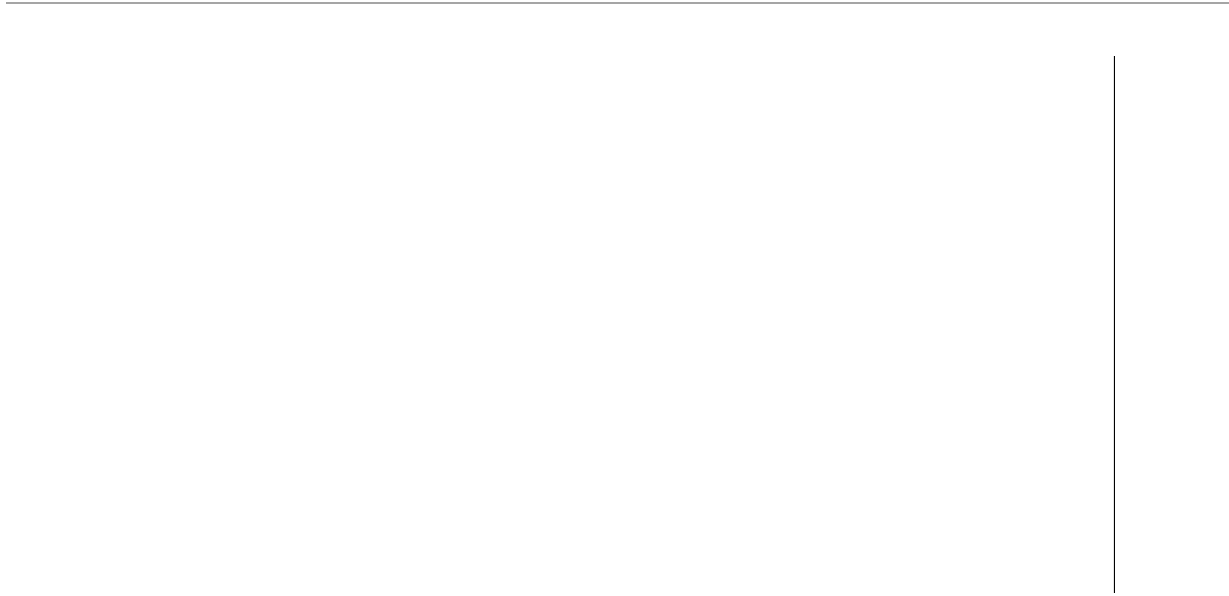


Figura 4.23: Proceso de cálculo de  $E_a$  del proceso de descomposición del LDPE según el modelo MFK

Las curvas de energía de descomposición de los materiales compuestos de lino en comparación con la del LDPE, se muestran en la Figura 4.24.



**Figura 4.24: Energía de descomposición en función del grado de descomposición de los composites de lino y LDPE**

En el caso del LDPE el valor de energía de descomposición medio coincide con el obtenido por método de Kissinger, por lo que este método es más rápido y más fácil de aplicar que el MFK. Sin embargo, en el resto de los materiales el proceso de descomposición es más complejo y la energía no se puede estimar por el mismo modelo, aunque al 50% de descomposición si hay una buena aproximación, la primera parte de la reacción es más complicada y no se puede asemejar a una reacción de orden 1 (supuesto de Kissinger), por lo que es necesario un estudio más completo.

Al inicio del proceso se observa un comportamiento variable que se estabiliza a partir del 20 o 25% de descomposición. Sin embargo, en todos los casos se necesita mayor energía para iniciar el proceso y después se produce una bajada muy importante con la adición de fibras. Si comparamos los materiales compuestos de lino con el LDPE se observa que, en la zona estabilizada, todos los composites presentan un valor de energía superior o similar al del LDPE y al inicio del proceso en todos los casos es superior, excepto para el composite con el 20% de fibras sin tratar que necesita menos energía tanto para empezar como después. En el caso del 30% de fibra sin tratar se observa que inicialmente necesita más energía y que alrededor del 25% de descomposición se iguala a la del LDPE. Sin embargo, en el caso de los composites con fibra de lino tratada, la energía de activación inicial es más parecida a la del LDPE, después presentan un pico que se incrementa con la cantidad de fibra y una caída posterior, también más acentuada a mayor cantidad de refuerzo. A partir de ahí, la reacción de descomposición prácticamente se detiene para después estabilizarse necesitando en ambos casos más energía que el LDPE y que

los composites con fibras de lino sin tratar. Por lo tanto, se puede concluir que es más difícil y se necesita mayor energía para descomponer los materiales compuestos de lino que el LDPE, y que el tratamiento LPP aumenta aún más la energía necesaria para la descomposición.

Los materiales compuestos de coco presentaron el comportamiento opuesto a los materiales de lino, en comparación con el LDPE. Todos ellos requieren una energía de descomposición inferior a la del LDPE durante todo el proceso, incluso al inicio, a excepción de los composites de coco reforzados al 30% y tratados con LPP (CCP 30), que a partir de un 60% de descomposición mostraron valores prácticamente iguales a los del LDPE, Figura 4.25.

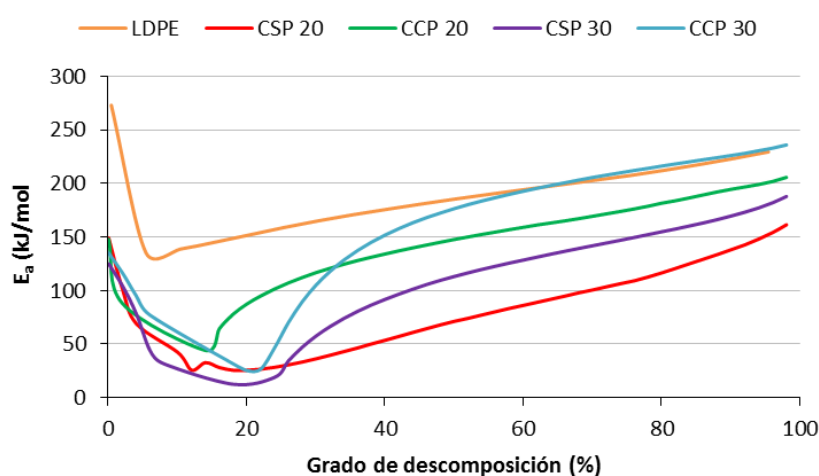


Figura 4.25: Energía de activación en función del grado de descomposición de los composites de coco y LDPE

La espectroscopía de masas que se llevó a cabo al mismo tiempo que se aumentaba la temperatura, proporciona información de los gases que se van generando durante el proceso de descomposición (Figura 4.26). Los gases que se van liberando corresponden a las diferentes sustancias en las que se va descomponiendo el material. Inicialmente se produce una evaporización de agua superficial, insignificante en relación al peso total de la muestra, excepto para el composite con el 30 % de fibra de lino sin tratar y tratada donde se aprecia un pico a 115 y 125 °C respectivamente. Después, se pueden encontrar gases típicos de la reacción de descomposición (combustión) de los polímeros, como  $\text{CO}_2$  y  $\text{H}_2\text{O}$ .

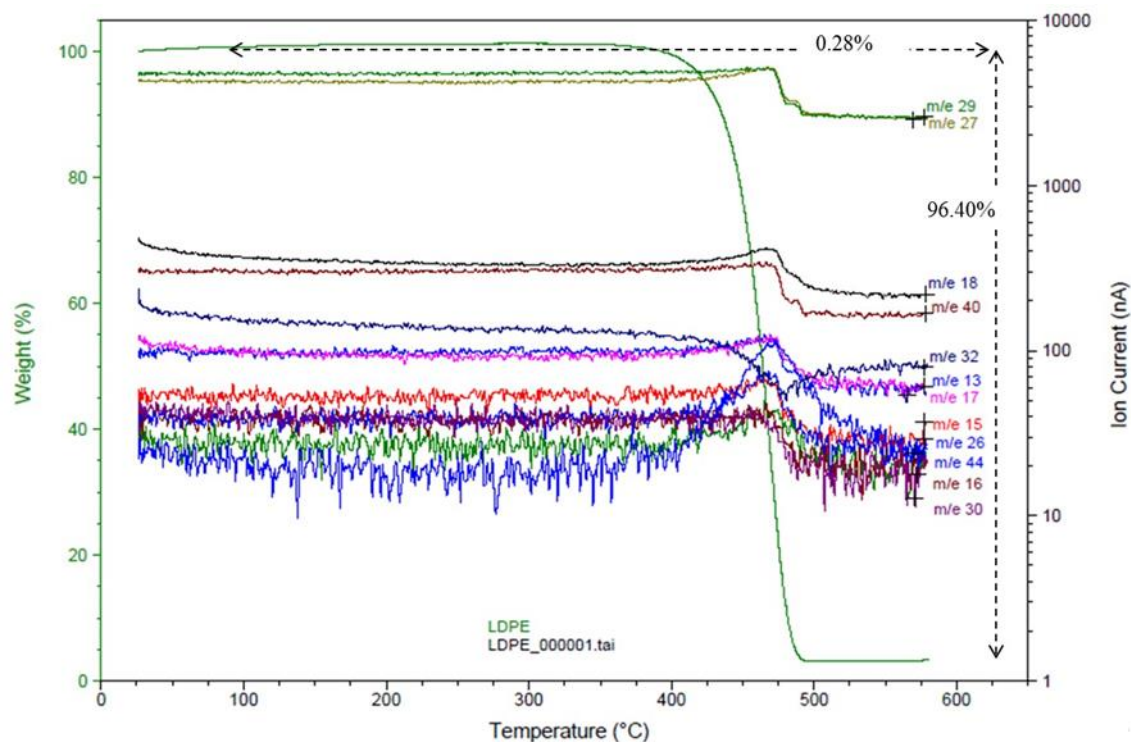


Figura 4.26: Espectroscopía de masas del LDPE durante el proceso de descomposición

En la Tabla 4.14 se pueden observar las sustancias que se corresponden con los gases desprendidos y a qué temperatura ocurre. Uno de los gases que empiezan a desprenderse a más baja temperatura es el  $\text{CO}_2$  (280 °C) y lo hace precisamente en los composites de fibra de coco, mientras que este mismo gas se desprende a partir de 365 °C en el caso de los materiales compuestos de lino y a 475 °C en el LDPE. El  $\text{H}_2\text{O}$  y los grupos  $\text{OH}^-$  también empiezan a desprenderse antes en los composites de coco que en los de lino. Esto está en línea con la menor energía de descomposición de los composites de coco con respecto a los de lino.

En cuanto al tratamiento LPP no se observa una relación directa con el desprendimiento de gases, sin embargo, un mayor contenido de fibra parece acelerar el desprendimiento de los gases asociados al  $\text{H}_2\text{O}$  y a los grupos  $\text{OH}^-$ .

Tabla 4.14: Temperaturas y asignación de los gases que se liberan durante el ensayo

Pm (g/mol)	Compuesto	LDPE	Temperatura (°C)							
			LSP 20	LCP 20	CSP 20	CCP 20	LSP 30	LCP 30	CSP 30	CCP 30
13	-CH-	475	475	475	--	--	475	475	--	475
15	CH <sub>3</sub> -	475	--	475	475	475	475	475	475	475
16	CH <sub>4</sub>	475	475	475	475	475	475	475	350	475
									465-475	
17	OH <sup>-</sup>	475	475	365 475	350 465	350 465	115 365 475	125 365 475	280 350 465-475	285 350 475
18	H <sub>2</sub> O <sup>2+</sup>	475	475	365 475	350 450	350 450	115 365 475	125 365 475	280 350 475	285 350 475
20	H <sub>4</sub> O		475	475	--	--	--	475	--	475
26	-HC-CH-	475	--	475	475	475	365 475	475	475	475
27	-HC-CH <sub>2</sub> -	475	475	475	475	475	475	475	--	475
29	-H <sub>2</sub> C-CH <sub>3</sub>	475	475	475	--	--	475	475	--	475
30	H <sub>3</sub> C-CH <sub>3</sub>	475	475	475	--	--	--	475	--	475
32	O <sub>2</sub>	475	475	475	450 475	450 475	450	475	465 475	475
40	-CH-CH-CH <sub>2</sub> -	475	475	475	--	--	475	475	465	475
44	CO <sub>2</sub>	475	465	365 475	280 350 475	280 350 475	365 475	365 475	280 350 465-475	285 375 475

Para la estimación de la vida útil de los materiales es necesario definir a partir de qué grado de descomposición se considera fallo del material. Lo más habitual es considerar el fallo en cuanto comienza la descomposición por lo que de manera general se considera a un 5% de descomposición [44]. Sin embargo, y para corroborar lo anterior, mediante la espectroscopia de masas es posible evaluar qué gases se desprenden durante el proceso y en qué momento lo hacen. En la Figura 4.26 se muestran los resultados obtenidos para el caso del LDPE. Se observa claramente que, en este caso, al inicio de la descomposición, los gases que primero se evaporan son los de peso molecular 29 y 27 que se corresponden con  $-H_2C-CH_3$  y  $-HC-CH_2-$ , respectivamente. Estos gases proceden directamente de la cadena del polímero, por lo tanto, ya en ese punto se ha de considerar el deterioro del material y por lo tanto el fallo en servicio.

Los valores de energía de activación y de temperatura ( $T_c$ ) al 5% de descomposición, se muestran en la Tabla 4.15. De acuerdo con lo visto anteriormente, a este porcentaje de descomposición también se observa que es necesaria más energía en los composites de fibra de lino que en el LDPE y menos en el caso de los materiales de coco.

Tabla 4.15: Valores de energía de activación y temperatura al 5% de descomposición

Material	$E_{a5\%}$ (kJ/mol)	$T_c$ (°C)
LDPE	136	393.77
LSP 20	240.8	337.29
LCP 20	244.77	343.45
CSP 20	65.19	301.84
CCP 20	65.5	308.08
LSP 30	262	347.51
LCP 30	265.87	332.07
CSP 30	71.45	294.63
CCP 30	71.57	279

Con estos valores y a partir de la ecuación de Toop (ecuación 3.10), es posible estimar la vida útil de cada material en función de la temperatura de servicio establecida. En la Figura 4.27 se muestra la estimación obtenida para el LDPE en función de la temperatura mediante el método de Toop y según la simulación realizada por el programa de acuerdo al modelo MFK, mostrada en la Figura 4.23. A 25 °C, según la ecuación de Toop, el tiempo de vida estimado es superior a  $10^{18}$  años, evidentemente conforme aumenta la temperatura, se reduce este valor.



Figura 4.27: Tiempo estimado de vida útil del LDPE

Si se comparan ambas curvas, se observa que los valores son muy diferentes quedando por debajo la estimación realizada mediante MFK. Por consiguiente, se considera que el programa comete mucho error en la medida y no realiza una estimación correcta, probablemente, por estar trabajando con un grado de descomposición muy bajo. Es necesario, por tanto, emplear el método de Toop para estimar la vida útil del resto de materiales. No obstante, para realizar una comparación entre materiales la simulación realizada por MFK sería válida.

Los materiales de lino presentaron valores de vida útil muy superiores a los del LDPE y también se observaron variaciones considerables en el orden de magnitud entre los composites reforzados al 30 y al 20%.

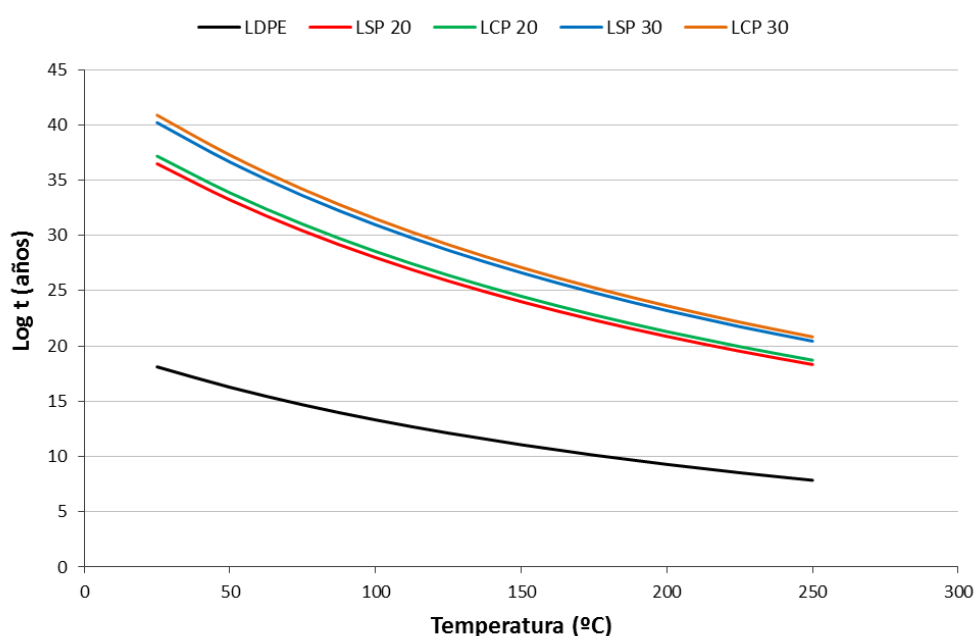


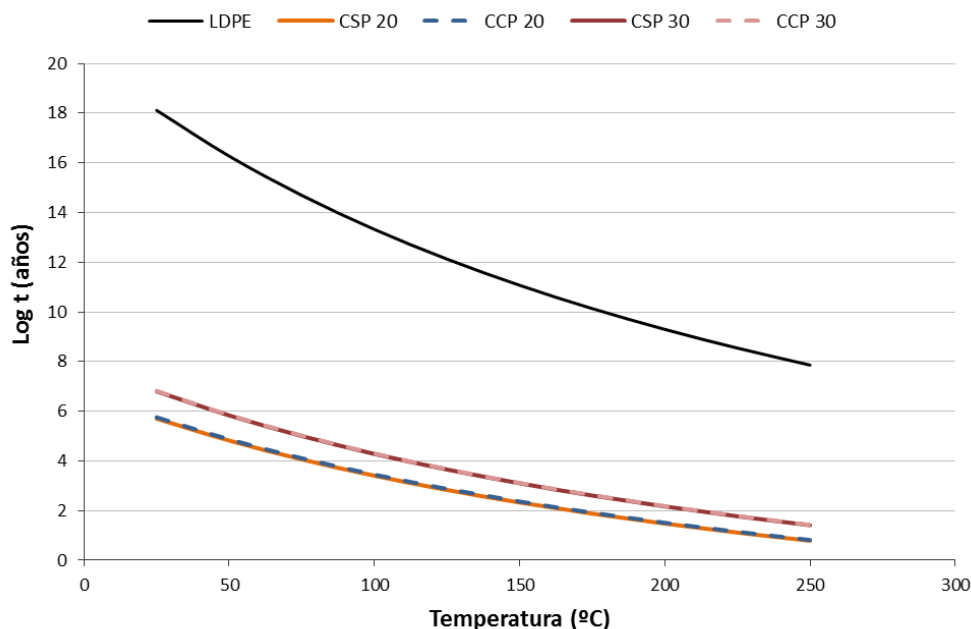
Figura 4.28: Tiempo estimado de vida útil de los materiales compuestos de lino

Tal y como se muestra en la Figura 4.28, el hecho de que haya una mayor cantidad de refuerzo implica que sea necesaria mayor energía de activación para iniciar el proceso de descomposición y por tanto la vida útil de los materiales es mucho mayor. Así, para un 20% de fibra de lino sin tratar el tiempo de vida se puede estimar en  $10^{36}$  años, mientras que para su homólogo con el 30% es de  $10^{40}$  años. En cuanto al tratamiento de plasma, parece tener un efecto positivo en la duración de los materiales, encontrando un tiempo estimado de  $10^{36}$  y  $10^{37}$  para los composites reforzados al 20% sin tratar y tratados con LPP, respectivamente. Si bien las diferencias encontradas en los valores de energía de descomposición entre materiales homólogos



tratados con LPP y sin tratar no eran muy significativas (ver Tabla 4.15), esta variación se traduce en un aumento considerable de la vida en servicio de los materiales.

Los composites de coco, tal y como se mostró en la Figura 4.25, y en línea con los datos de energía de descomposición mostrados en la Tabla 4.15, mostraron un tiempo de vida muy inferior con respecto a los materiales compuestos de lino y al LDPE. Los valores estimados para estos composites son  $10^5$  y  $10^6$  años para refuerzos del 20% y 30%, respectivamente. En la Figura 4.29 se muestran las curvas de vida útil en función de la temperatura. De nuevo se observa que a mayor refuerzo de fibras naturales, mayor es el tiempo de vida de los materiales, pero en este caso no hay diferencias significativas entre los materiales con fibras tratadas y sin tratar.



**Figura 4.29: Tiempo estimado de vida útil de los materiales compuestos de coco**

El efecto del tratamiento LPP es menos marcado que en el caso de los materiales de lino, no obstante en ambos casos, tanto en los composites reforzados al 20 como al 30%, el tratamiento de plasma alarga la vida de los materiales.

Por tanto, resumiendo todos los datos obtenidos, la composición del tipo de fibra de refuerzo influye de manera considerable en la vida útil de los materiales, así como el tratamiento de plasma, aunque éste en menor medida. En contra de lo esperado, pues al haber mayor contenido de fibras naturales y menos de LDPE cabría esperar una descomposición más rápida

por parte de los materiales compuestos, independientemente del tipo de refuerzo, si la composición de éste tiene un elevado contenido en celulosa, la energía de activación necesaria es mayor y por tanto su vida útil también. Por consiguiente se puede concluir que a mayor contenido de celulosa de las fibras naturales, mayor vida útil de los materiales compuestos de los que son refuerzo.

A lo largo de todo el capítulo se han comparado las fibras de lino con las fibras de coco como refuerzo de composites de LDPE, analizando propiedades mecánicas, durabilidad, y tiempo de vida estimado. En todas estas propiedades el lino ha proporcionado mejores resultados que el coco, por lo que la composición de cada tipo de fibra juega un papel muy importante. La diferencia principal entre el lino y el coco es su composición química, si bien otros aspectos geométricos también pueden influir en las propiedades de cada fibra, parece ser que el contenido de celulosa es el más importante de todos, confiriéndole a las fibras buena resistencia, mayor durabilidad e integridad al material compuesto, de forma que el proceso de descomposición requiera más energía y por lo tanto la vida útil de los materiales sea mayor.

## 4.6. **CONCLUSIONES**

A la vista de todos los resultados expuestos y analizados con anterioridad en este capítulo se pueden extraer las siguientes conclusiones:

- La resistencia a tracción y el módulo de Young aumentan cuando lo hace el contenido en fibras naturales alcanzando un valor óptimo de refuerzo en torno al 30% en peso.

- El tratamiento LPP modifica la superficie de las fibras naturales en términos de aumento de la mojabilidad, mejorando así la adhesión entre la matriz de LDPE y las fibras cortas de lino y coco.

- La mejor interacción entre matriz y refuerzo se traduce en una mejora de la resistencia a tracción y el módulo de Young.

- La composición química de la superficie de las fibras de lino no se ve modificada tras el tratamiento LPP, como se ha visto mediante análisis por XPS, por lo que la mejora obtenida en la adhesión entre fibras y matriz es únicamente debida a una deshidratación superficial y limpieza de las fibras tras el tratamiento, lo que permite a los grupos carbonilo presentes en las fibras un mayor anclaje en la matriz.

- La estabilidad del tratamiento LPP es baja y por lo tanto hay que reducir los tiempos entre tratamiento y fabricación del material compuesto para que no se produzca antes de lo deseado la recuperación hidrofóbica de las fibras, fundamentalmente en el caso del lino.

- La buena unión creada entre fibras y matriz a causa del tratamiento LPP actúa como barrera frente a la absorción de agua cuando los materiales están sometidos a condiciones de envejecimiento de elevada humedad.

- El contenido de celulosa afecta en las propiedades mecánicas de las fibras, aumentando su resistencia cuanto mayor es el contenido en celulosa. Por tanto las fibras de lino presentan mejores propiedades mecánicas, tanto antes como después del envejecimiento, que las fibras de coco.

- Las fibras de coco presentan, además, mayor absorción de agua en ambientes húmedos y mayor pérdida de lignina que las fibras de lino. Como la lignina confiere la resistencia a la pared celular y a toda la fibra, una deslignificación como la observada en las fibras de coco tiene como consecuencia el deterioro del material y la pérdida de las propiedades mecánicas.

- La cinética de descomposición de los materiales compuestos no sigue una cinética de reacción de orden 1 (Kissinger), por lo menos en lo que se refiere a la primera parte del proceso, y por lo tanto es necesario recurrir a un modelo que proporcione más información, como es el modelo MFK.

- El tipo de refuerzo y su composición tienen una influencia muy elevada en la energía de descomposición necesaria para iniciar el proceso y por consiguiente, en la vida útil de los mismos. Un mayor contenido en celulosa en las fibras de refuerzo aumenta la vida de los materiales con respecto a la matriz, sin embargo, si el contenido en celulosa es bajo, el refuerzo incluso perjudica la vida en servicio de la matriz de LDPE.

- El tratamiento de plasma aumenta la vida útil de los materiales compuestos, debido a la buena adhesión que propicia entre fibra y matriz que le confiere mayor integridad al material, haciéndose más notable este efecto en los composites de lino que en los de coco.

- Por tanto, debido a las mejores propiedades mecánicas, mejor estabilidad frente a ambientes adversos de elevada temperatura y humedad y prolongar la vida en servicio de los materiales, se considera que las fibras de lino son una mejor opción, frente a las fibras de coco como refuerzo de materiales compuestos y los siguientes estudios se realizarán únicamente con fibras de lino.

#### 4.7. **BIBLIOGRAFÍA**

1. Ahmad I, Baharum A, Abdullah I. 2006. Effect of extrusion rate and fiber loading on mechanical properties of twaron Fiber-Thermoplastic Natural Rubber (TPNR) composites. *J. Reinf. Plast. Compos.* **25**, 957–965.
2. Ku H, Wang H, Pattarachaiyakoo N, Trada M. 2011. A review on the tensile properties of natural fiber reinforced polymer composites. *Compos. Part B Eng.* **42**, 856–873.
3. El-Shekeil YA, Sapuan SM, Abdan K, Zainudin ES. 2012. Influence of fiber content on the mechanical and thermal properties of Kenaf fiber reinforced thermoplastic polyurethane composites. *Mater. Des.* **40**, 299–303.
4. Malkapuram R, Kumar V, Singh Negi Y. 2009. Recent development in natural fiber reinforced polypropylene composites. *J. Reinf. Plast. Compos.* **28**, 1169–1189.
5. Bledzki AK, Reihmane S, Gassan J. 1996. Properties and modification methods for vegetable fibers for natural fiber composites. *J. Appl. Polym. Sci.* **59**, 1329–1336.
6. Liu W, Drzal LT, Mohanty AK, Misra M. 2007. Influence of processing methods and fiber length on physical properties of kenaf fiber reinforced soy based biocomposites. *Compos. Part B Eng.* **38**, 352–359.
7. Joseph K, Thomast S, Pavithran C. 1996. Effect of chemical treatment on the tensile properties of short sisal fibre-reinforced polyethylene composites. *Polymer.* **144**, 32–3861.
8. Lawrence J. Broutman, Richard H. Krock. 1974. *Interfaces in Polymer Matrix Composites*. 1st Editio. London: Edwin P. Plueddemann.
9. George J, Sreekala M, Thomas S. 2001. A review on interface modification and characterization of natural fiber reinforced plastic composites. *Polym. Eng. Sci.* **41**, 1471–1485.
10. Zafeiropoulos NE, Vickers PE, Baillie CA, Watts JF. 2003. An experimental investigation of modified and unmodified flax fibres with XPS, ToF-SIMS and ATR-FTIR. *J. Mater. Sci.* **38**, 3903–3914.
11. George M, Mussone PG, Bressler DC. 2014. Surface and thermal characterization of natural fibres treated with enzymes. *Ind. Crops Prod.* **53**, 365–373.

12. Pantani R, Turng LS. 2015. Manufacturing of advanced biodegradable polymeric components. *J. Appl. Polym. Sci.* **132**.
13. Migneault S, Koubaa A, Perré P, Riedl B. 2015. Effects of wood fiber surface chemistry on strength of wood-plastic composites. *Appl. Surf. Sci.* **343**, 11–18.
14. Boulos L, Foruzanmehr MR, Tagnit-Hamou A, Elkoun S, Robert M. 2017. Wetting analysis and surface characterization of flax fibers modified with zirconia by sol-gel method. *Surf. Coatings Technol.* **313**, 407–416.
15. Abenojar J, Torregrosa-Coque R, Martínez MA, Martín-Martínez JM. 2009. Surface modifications of polycarbonate (PC) and acrylonitrile butadiene styrene (ABS) copolymer by treatment with atmospheric plasma. *Surf. Coatings Technol.* **203**, 2173–2180.
16. Johansson L-S, Campbell J., Koljonen K, Stenius P. 1999. Evaluation of surface lignin on cellulose fibers with XPS. *Appl. Surf. Sci.* **144–145**, 92–95.
17. Chastain J, King R. 1995. *PHI handbook of X-ray photoelectron spectroscopy*. Physical electronics, Eden Prairie.
18. Ventura H, Claramunt J, Navarro A, Rodriguez-Perez MA, Ardanuy M. 2016. Effects of wet/dry-cycling and plasma treatments on the properties of flax nonwovens intended for composite reinforcing. *Materials*. **9**, 1–18.
19. Bozaci E, Sever K, Sarikanat M, Seki Y, Demir A, Ozdogan E, Tavman I. 2013. Effects of the atmospheric plasma treatments on surface and mechanical properties of flax fiber and adhesion between fiber-matrix for composite materials. *Compos. Part B Eng.* **45**, 565–572.
20. Gardner SD, Singamsetty CSK, Booth GL, He G-R, Pittman Jr. CU. 1995. Surface characterization of carbon fibers using angle-resolved XPS and ISS. *Carbon N. Y.* **33**, 587–595.
21. Kadi MW, Hameed A, Mohamed RM, Ismail IMI, Alangari Y, Cheng HM. 2015. The effect of Pt nanoparticles distribution on the removal of cyanide by TiO<sub>2</sub> coated Al-MCM-41 in blue light exposure. *Arab. J. Chem.*

22. Vinod TP, Ji HC, Kim J, Seog WR. 2008. Self-assembly and photopolymerization of diacetylene molecules on surface of magnetite nanoparticles. *Bull. Korean Chem. Soc.* **29**, 799–804.
23. Wu S, Ladani RB, Zhang J, Kinloch AJ, Zhao Z, Ma J, Zhang X, Mouritz AP, Ghorbani K, Wang CH. 2015. Epoxy nanocomposites containing magnetite-carbon nanofibers aligned using a weak magnetic field. *Polymer*. **68**, 25–34.
24. Sun CQ, Zhang X, Zhou J, Huang Y, Zhou Y, Zheng W. 2013. Density, elasticity, and stability anomalies of water molecules with fewer than four neighbors. *J. Phys. Chem. Lett.* **4**, 2565–2570.
25. Weng LT, Poleunis C, Bertrand P, Carlier v, Sclavons M, Franquinet P LR. 1995. Sizing removal and functionalization of the carbon fiber surface studied by combined TOF SIMS and XPS. *J. Adhes. Sci. Technol.* **9**, 859–871.
26. Clark DT, Thomas HR. 1976. Applications of ESCA to polymer chemistry. X. Core and valence energy levels of a series of polyacrylates. *J Polym Sci Polym Chem Ed* **14**, 1671–1700.
27. Geng D, Yang S, Zhang Y, Yang J, Liu J, Li R, Sham TK, Sun X, Ye S, Knights S. 2011. Nitrogen doping effects on the structure of graphene. *Appl. Surf. Sci.* **257**, 9193–9198.
28. Abenojar J, Martínez MA, Velasco F, Rodríguez-pérez MA. 2014. Atmospheric plasma torch treatment of polyethylene / boron composites: Effect on thermal stability. *Surf. Coatings Technol.* **239**, 70-77.
29. Bhowmik S, Bonin HW, Bui VT, Chaki TK. 2006. Physicochemical and adhesion characteristics of high-density polyethylene when treated in a low-pressure plasma under different electrodes. *J. Adhes.* **82**, 1–18.
30. Espert A, Vilaplana F, Karlsson S. 2004. Comparison of water absorption in natural cellulosic fibres from wood and one-year crops in polypropylene composites and its influence on their mechanical properties. *Compos. Part A Appl. Sci. Manuf.* **35**, 1267–1276.
31. Enciso B, Abenojar J, Martínez MA. 2017. Influence of plasma treatment on the adhesion between a polymeric matrix and natural fibres. *Cellulose* , 1791–1801.

32. Comyn J. 1985. Introduction to Polymer Permeability and the Mathematics of Diffusion. *Polymer Permeability*, 1–10.
33. Faruk O, Sain M. 2014. Biofiber reinforcement in composite materials. UK, Elsevier Ltd.
34. Arbelaiz A, Fernández B, Ramos JA, Retegi A, Llano-Ponte R, Mondragon I. 2005. Mechanical properties of short flax fibre bundle/polypropylene composites: Influence of matrix/fibre modification, fibre content, water uptake and recycling. *Compos. Sci. Technol.* **65**, 1582–1592.
35. Assarar M, Scida D, El Mahi A, Poilâne C, Ayad R. 2011. Influence of water ageing on mechanical properties and damage events of two reinforced composite materials: Flax-fibres and glass-fibres. *Mater. Des.* **32**, 788–795.
36. Bledzki a. K, Reihmane S, Gassan J. 1996. Properties and modification methods for vegetable fibers for natural fiber composites. *J. Appl. Polym. Sci.* **59**, 1329–1336.
37. Nagarajappa GB, Pandey KK. 2016. Journal of Photochemistry & Photobiology , B : Biology UV resistance and dimensional stability of wood modi fi ed with isopropenyl acetate. *JPB* **155**, 20–27.
38. Karlovits M, Gregor-svetec D. 2012. Durability of Cellulose and Synthetic Papers Exposed to Various Methods of Accelerated Ageing. *Acta Polytechnica Hungarica.* **9**, 81–100.
39. Wang K, Xu F, Sun R. 2010. Molecular Characteristics of Kraft-AQ Pulping Lignin Fractionated by Sequential Organic Solvent Extraction. *Int. J. Mol. Sci.* **11**, 2988–3001.
40. Kumar AK, Parikh BS. 2016. Natural deep eutectic solvent mediated pretreatment of rice straw: bioanalytical characterization of lignin extract and enzymatic hydrolysis of pretreated biomass residue. *Environ. Sci. Pollut. Res.* **23**, 9265–9275.
41. Ross K, Mazza G. 2010. Characteristics of Lignin from Flax Shives as Affected by Extraction Conditions. *Int. J. Mol. Sci.* **11**, 4035–4050.
42. Privas E, Navard P. 2013. Preparation , processing and properties of lignosulfonate – flax composite boards. *Carbohydr. Polym.* **93**, 300–306.



43. Toop DJ. 1971. Theory of Life Testing and Use of Thermogravimetric Analysis to Predict the Thermal Life of Wire Enamels. *IEEE Trans. Electr. Insul.* **EI-6**, 2–14.
44. Florez TA, Aparicio GM. 2014. Thermal Characterization and Lifetime Estimation of the Humus Lombricospt. *Am. J. Anal. Chem.* **5**, 45–49.



---

## **Capítulo 5:**

# **MATERIALES COMPUESTOS DE MATRICES “BIO” REFORZADOS CON TEJIDO UNIDIRECCIONAL DE LINO**

---



## Índice

<b>5.1. Introducción.....</b>	<b>157</b>
<b>5.2. Optimización del tratamiento APPT .....</b>	<b>158</b>
<b>5.3. Comparación con otros tratamientos químicos.....</b>	<b>158</b>
5.3.1. Ensayos de pull-out.....	159
5.3.2. Ensayos de tracción de los materiales compuestos.....	161
5.3.3. Ensayos de pelado.....	162
5.3.4. Morfología .....	163
<b>5.4. Matrices Bio .....</b>	<b>164</b>
5.4.1. Ensayos de tracción en masa .....	164
5.4.2. Ensayos de pelado.....	166
5.4.3. Ensayos de tracción de los materiales compuestos.....	168
5.4.4. Morfología .....	169
<b>5.5. Durabilidad de los materiales compuestos con matrices bio.....</b>	<b>171</b>
5.5.1. Introducción .....	171
5.5.2. Ensayos de absorción de agua .....	173
5.5.3. FTIR.....	176
5.5.4. Propiedades mecánicas .....	179
5.5.5. Propiedades térmicas .....	181
<b>5.6. Conclusiones .....</b>	<b>189</b>
<b>5.7. Bibliografía .....</b>	<b>191</b>



## Capítulo 5:

### MATERIALES COMPUESTOS DE MATRICES “BIO” REFORZADOS CON TEJIDO UNIDIRECCIONAL DE LINO

#### 5.1. INTRODUCCIÓN

En este capítulo, y tras las conclusiones extraídas del capítulo anterior, se analizarán los resultados obtenidos en la optimización y caracterización de materiales compuestos de matriz polimérica reforzados con tejido unidireccional de lino. Al tratarse de un tejido, y no ya de fibras cortas, aparece la posibilidad de introducir un nuevo tratamiento de plasma, más rápido y fácilmente automatizable, el plasma atmosférico por antorcha (APPT). Las matrices utilizadas han sido, en primer lugar, el LDPE, utilizado ya en el capítulo 4, para realizar ensayos comparativos entre diferentes tratamientos químicos y tratamientos de plasma y posteriormente dos matrices diferentes de carácter “bio” (biobasadas y/o biodegradables) para tratar de cumplir el objetivo de conseguir un material compuesto respetuoso con el medio ambiente desde la obtención de las materias primas, pasando por su fabricación, hasta el final de su vida en servicio. Una de estas matrices es polietileno verde de baja densidad (GPE), obtenido a partir de la caña de azúcar (biobasado) y la otra es un poliéster alifático sintético 100% biodegradable, polibutirlén succinato (PBS).

Se han realizado ensayos de pull-out y pelado para el estudio de la adhesión entre el tejido de lino y las tres matrices (LDPE, GPE y PBS), ensayos de tracción para la caracterización de las propiedades mecánicas de los materiales compuestos y análisis morfológico mediante SEM para el estudio de la superficie de fractura. Por último se estudió la durabilidad de los composites de matrices “bio” analizando la absorción de agua mediante análisis FTIR, propiedades mecánicas, y propiedades térmicas (DSC).

## 5.2. OPTIMIZACIÓN DEL TRATAMIENTO APPT

Dado que el tratamiento APPT es más rápido que el LPP, pues se elimina la etapa de vacío, y además es fácilmente automatizable, se presenta como una buena opción a la hora de tratar el tejido de lino unidireccional y mejorar la adhesión entre el lino y la matriz. El primer paso es optimizar los parámetros del proceso que son tiempo de permanencia de la muestra bajo el torrente de plasma, es decir, velocidad de la plataforma móvil del equipo, y distancia desde la tobera de la antorcha hasta la muestra. Debido a la porosidad del tejido, las medidas de ángulo de contacto entre unas condiciones y otras no presentaban diferencias que pudieran ser cuantificables e incluso en muchos casos, las medidas eran imposibles de realizar. Por lo tanto se seleccionaron como parámetros del tratamiento APPT aquellos que visualmente no deterioraban el tejido, una velocidad de 2.5 m/min y una distancia entre antorcha y muestra de 20 mm. Tras el tratamiento, se realizaron ensayos de tracción con las hebras del tejido y se compararon con hebras de tejido de lino sin tratar para confirmar que efectivamente el tratamiento no había comprometido las propiedades mecánicas de las fibras. Los resultados obtenidos se muestran en la Tabla 5.1.

Tabla 5.1: Resistencia a tracción de hebras de lino tratadas con APPT y sin tratar

Material	Resistencia a tracción (MPa)
Lino ST	10.76±2.14
Lino APPT	10.48±1.74

Como se puede observar, la resistencia a tracción no se vio alterada a causa del tratamiento por lo que los parámetros de ensayo seleccionados son los que se mantuvieron para tratar el tejido antes de la fabricación del material compuesto.

## 5.3. COMPARACIÓN CON OTROS TRATAMIENTOS QUÍMICOS

El tratamiento APPT es una muy buena alternativa a los tratamientos más comúnmente utilizados sobre las fibras naturales teniendo en cuenta ventajas como su rapidez y su carácter respetuoso con el medio ambiente al no generar residuos. Pero es importante considerar también si las ventajas que ofrece desde el punto de vista de propiedades mecánicas de los materiales compuestos finales y de adhesión con la matriz, son competitivas con respecto a los otros



tratamientos que se emplean de manera más común sobre las fibras naturales. En esta tesis se han elegido tres tratamientos químicos, dos alcalinos y uno con silanos, para comparar con los dos tratamientos de plasma, LPP y APPT.

Se ha evaluado por tanto la adhesión entre el lino y la matriz de LDPE mediante ensayos de pull-out y pelado, y las propiedades mecánicas mediante ensayos de tracción de los materiales compuestos.

### 5.3.1. ENSAYOS DE PULL-OUT

El tejido de lino unidireccional se sometió a cinco tratamientos superficiales distintos tal y como se explicó en el epígrafe 3.3, y posteriormente se extrajo una hebra del tejido que fue embebida en un pellet de LDPE. De esta manera se puede calcular la resistencia interfacial de cortadura entre la hebra de lino y la matriz de LDPE y cuantificar la adhesión entre ambas [1,2].

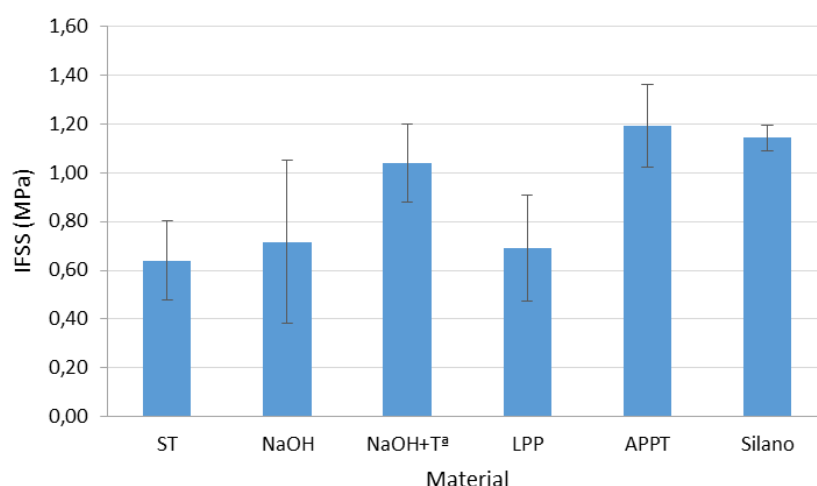
Los tratamientos alcalinos tienen como misión principal romper los enlaces de hidrógeno de la red estructural lo que hace aumentar la rugosidad en la superficie y por tanto facilitar el anclaje mecánico entre las fibras y la matriz [3]. Por otro lado también producen el aumento de la cantidad de celulosa en la superficie de las fibras lo que puede favorecer ciertas uniones químicas [4].

Los tratamientos con silanos (en este caso, TEOS) tienen como objetivo reducir la diferencia de polaridad existente entre las matrices poliméricas (hidrofóbicas) y las fibras naturales (hidrofilicas) mediante la reacción de los grupos silanol, formados durante la hidrólisis del proceso, con los grupos hidroxilo de la celulosa, así, se reduce la cantidad de grupos hidroxilo en la superficie de las fibras y como consecuencia su carácter hidrofílico [5–7].

Como ya se ha comentado en el capítulo 4, los tratamientos de plasma sobre las fibras naturales tienen como efecto principal la limpieza de las mismas, sin añadir ningún grupo funcional nuevo (si bien aumenta la cantidad de  $O_2$  y  $N_2$ ) y por lo tanto no puede generar nuevas uniones químicas entre las fibras y la matriz. Además, como ya ha sido comprobado y discutido, tras los tratamientos de plasma, la mojabilidad de las fibras aumenta considerablemente, haciéndolo en consonancia su carácter hidrofílico. Sin embargo, por los resultados obtenidos hasta ahora en los materiales compuestos reforzados con fibras cortas, sí se observó una mejora en la adhesión entre fibras y matriz ya que se produce la limpieza y eliminación de una capa superficial de débil cohesión, lo que se vio reflejado en las propiedades mecánicas de los

composites. Por lo tanto, es necesario tener muy en cuenta la unión mecánica entre refuerzo y matriz, ya que en muchos casos, ésta pesa más que la unión química.

En la Figura 5.1 se muestran los resultados obtenidos en los ensayos de pull-out comparando los diferentes tratamientos citados.



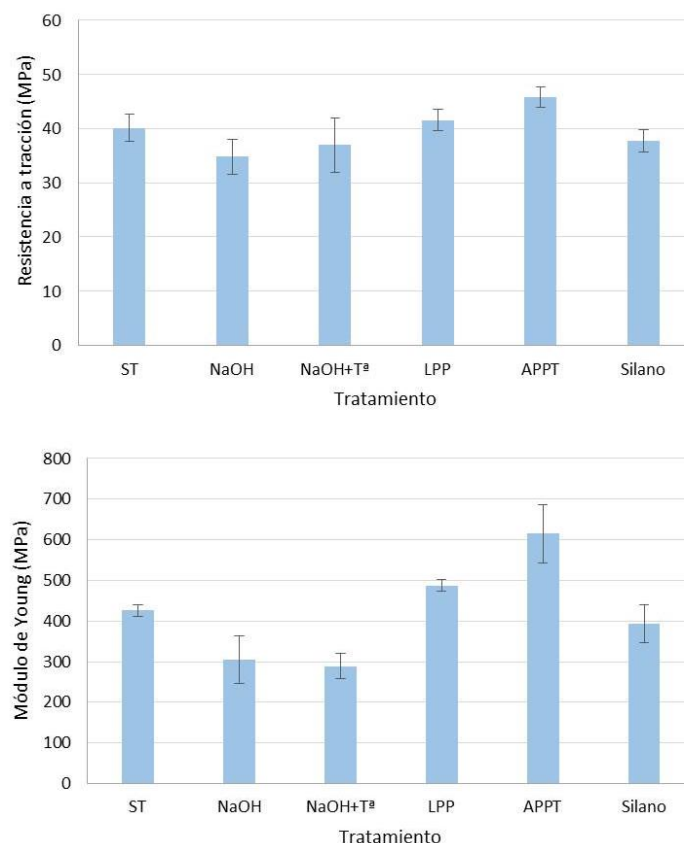
**Figura 5.1: Comparativa del valor de IFSS entre distintos tratamientos superficiales**

Lo primero que cabe destacar de este gráfico, es que todos los tratamientos mejoran la adhesión entre el lino y el LDPE en mayor o menor medida, con respecto a las fibras que no fueron tratadas, así como la dispersión que aparece en todos los casos, a excepción del tratamiento con silano donde es menor. Los tratamientos se realizaron sobre una porción de tejido y una vez finalizado el tratamiento se extrajeron siete fibras de cada uno para realizar los ensayos. Por este motivo aparece esta dispersión, ya que depende de la fibra escogida, siendo en este caso un valor indicativo de la homogeneidad de cada tratamiento. El tratamiento alcalino es el que mayor dispersión presenta en sus resultados. Bien porque se trate de un tratamiento poco homogéneo o bien porque habría que optimizar los parámetros del tratamiento para este caso particular. Se han empleado las condiciones que mejor resultados arrojan según estudios anteriores [8,9], pero dependiendo del tipo de fibra, matriz y estudio en particular existen diferentes opciones en cuanto a concentración de NaOH y tiempo de tratamiento [4,10–12]. Sin embargo el tratamiento alcalino con temperatura proporciona buenos resultados con poca dispersión, lo que está informando que se trata de un tratamiento más homogéneo y más eficaz. En otros materiales como metales o polímeros, los tratamientos alcalinos se suelen realizar con alta temperatura, como tratamiento previo a un anodizado, en el caso del aluminio [13], o un mordentado en las poliolefinas [14]. El tratamiento de plasma de baja presión (LPP), no presenta

una mejora excesiva, pero sí superior a la obtenida con el tratamiento alcalino sin temperatura. Definitivamente, los tratamientos con los que se obtuvieron mejores resultados fueron el tratamiento APPT y el tratamiento con silano. Ambos tratamientos mejoran la adhesión entre el lino y el LDPE considerablemente obteniendo una mejora en el valor de IFSS para el APPT de un 94% y de un 78% para el caso del silano, en este caso, además, con muy poca dispersión. Hay que recordar la ventaja que ofrece el tratamiento APPT de no emplear reactivos químicos y por lo tanto de no generar residuos tóxicos. Queda comprobar si estos resultados se ven reflejados en los obtenidos en los ensayos de tracción de los materiales compuestos.

### 5.3.2. ENSAYOS DE TRACCIÓN DE LOS MATERIALES COMPUESTOS

Tras realizar los ensayos de tracción de los materiales compuestos se observa que la dispersión que aparecía en los ensayos de pull-out desaparece, lo cual tiene sentido ya que para fabricar el material compuesto se coge todo el tejido tratado y no hebras independientes, por lo que la homogeneidad del tratamiento tiene menos influencia (Figura 5.2).



**Figura 5.2: Propiedades mecánicas de los materiales compuestos reforzados con tejido unidireccional de lino sometidos a distintos tratamientos**

Los únicos tratamientos con los que se observan mejoras en las propiedades mecánicas de los composites son los tratamientos de plasma. El tratamiento con silano prácticamente no afecta, si se tienen en cuenta las desviaciones, lo cual es de extrañar habiendo obtenido buenos resultados en los ensayos de pull-out. Los tratamientos de sosa parece que empeoran los resultados obtenidos con las fibras sin tratar. Esto puede ser debido a una posible deslignificación del tejido que puede ocurrir cuando la concentración de sosa no es la adecuada o el tiempo de permanencia de las fibras en disolución es superior al idóneo [3]. Por lo tanto sería necesario optimizar el tratamiento alcalino ya que otros autores han demostrado mejoras con este tipo de tratamiento. Aunque ese no es el objetivo de esta Tesis, se han consultado otras investigaciones para la realización del tratamiento.

El tratamiento que mejores resultados arroja a este estudio es, por tanto, el APPT, obteniendo una mejora de un 14% en resistencia a tracción y de un 44% en módulo de Young. Con esto se comprueba que no es sólo una buena opción desde el punto de vista medioambiental o de sencillez de aplicación, sino que las propiedades mecánicas se ven afectadas favorablemente y el orden de magnitud de mejora está en línea con el obtenido en otros estudios con otros tratamientos químicos [15].

### 5.3.3. ENSAYOS DE PELADO

Los ensayos de pelado, no sólo proporcionan los valores de fuerza de adhesión, sino que muestran el tipo de rotura que ha tenido lugar, lo cual, de una manera cualitativa, revela cómo de fuerte es la unión entre el tejido y la matriz. Se recuerda que este ensayo se realizó uniendo dos capas de tejido mediante una de LDPE por la acción del calor (ver epígrafe 3.5.2.4.) En la Tabla 5.2 se muestran los resultados obtenidos en los ensayos de pelado en T para tejido de lino sin tratar y tratado con APPT.

Tabla 5.2: Fuerza de pelado en T (N) para tejido de lino sin tratar y tratado con APPT

	ST	APPT
F (N)	49.79±5.76	58.30±5.1

La fuerza de pelado aumenta casi en un 20% cuando el tejido ha sido tratado con APPT, lo que demuestra una mejor adhesión con el LDPE. Si se analiza ahora el tipo de rotura obtenida en cada ensayo, se comprueban los datos numéricos. Aquellos materiales en los que el tejido no

fue tratado dieron lugar a roturas adhesivas o mixtas quedando la fibra al aire como se observa en la Figura 5.3 a) y b).



Figura 5.3: Tipos de rotura de los ensayos de pelado, a) adhesiva, b) mixta y c) cohesiva

Cuando se trató con APPT las roturas fueron en todos los casos cohesivas, produciéndose el pelado a través del LDPE y manteniéndose perfectamente unido al tejido de lino por ambos lados, Figura 5.3 c).

#### 5.3.4. MORFOLOGÍA

Con el microscopio electrónico de barrido se analizaron las superficies de fractura de las probetas de tracción para evaluar la adhesión entre las hebras del tejido de lino y la matriz de polietileno. La Figura 5.4 se corresponde con las micrografías de los materiales compuestos en los que el tejido de lino no fue tratado.

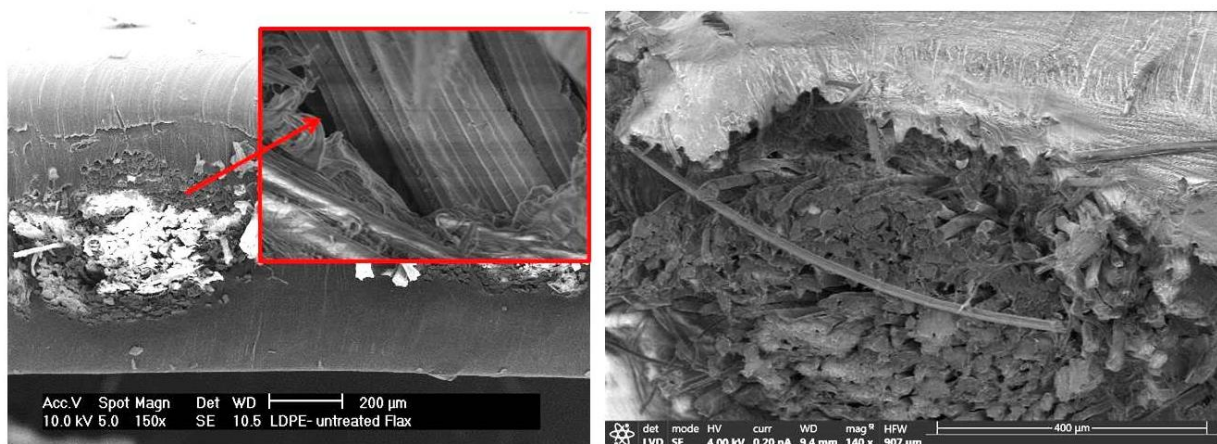
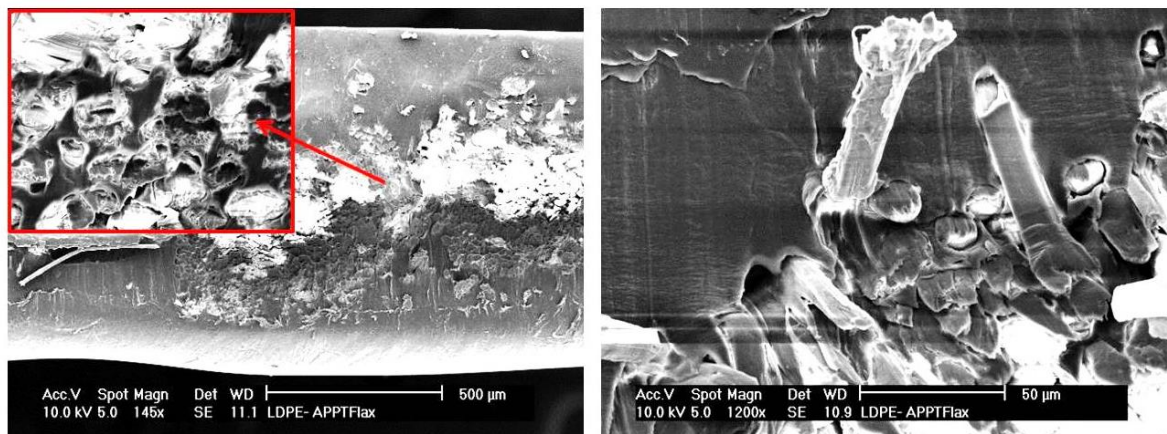


Figura 5.4: Micrografías de la sección de rotura de los ensayos de tracción de los composites de tejido de lino sin tratar



Se puede apreciar como entre la hebra de lino y la matriz existe cierta holgura, de modo que el polietileno no moja completamente a las fibras. Sin embargo, en las muestras de la Figura 5.5, el tejido de lino ha sido tratado con APPT y en la sección de rotura (primera micrografía) se observa que prácticamente no hay hueco entre las hebras de lino y la matriz. Se puede ver también, que el polietileno penetra en el interior de la hebra impregnando todas las fibras que la constituyen.



**Figura 5.5: Micrografías de la sección de rotura de los ensayos de tracción de los composites de tejido de lino tratado con APPT**

Analizando varias zonas de los materiales, se observa que en aquellos tratados con APPT, no todas las fibras están perfectamente unidas a la matriz, sin embargo, sí predominan buenas uniones y puntos de anclaje entre el tejido de refuerzo y la matriz. Del mismo modo, en aquellos que no han sido tratados prevalecen zonas de holguras. En ambos casos este es uno de los motivos principales de la dispersión de los resultados de los ensayos de tracción y pull-out.

## **5.4. MATRICES BIO**

### **5.4.1. ENSAYOS DE TRACCIÓN EN MASA**

En primer lugar se realizaron ensayos de tracción en masa tanto del polietileno verde (GPE) como del polibutilén succinato (PBS), para confirmar los valores de resistencia a tracción proporcionados por los suministradores y analizar el comportamiento de los mismos.

Como se puede ver en la Figura 5.6, el comportamiento de ambas matrices es muy diferente. El GPE, presenta una curva tensión-deformación típica de cualquier polietileno

admitiendo mucha deformación plástica hasta rotura y presentando un comportamiento que no es 100% elástico desde el inicio hasta el límite elástico. El PBS, sin embargo, sí muestra un comportamiento elástico hasta el límite elástico y a partir de ahí, disminuye ligeramente la resistencia presentando una elevada deformación plástica. El PBS no llega a romper, pero a partir de un determinado valor de deformación, se puede considerar que se ha llegado a la rotura ya que comienzan a producirse oscilaciones de estiramiento y contracción que deterioran el material.

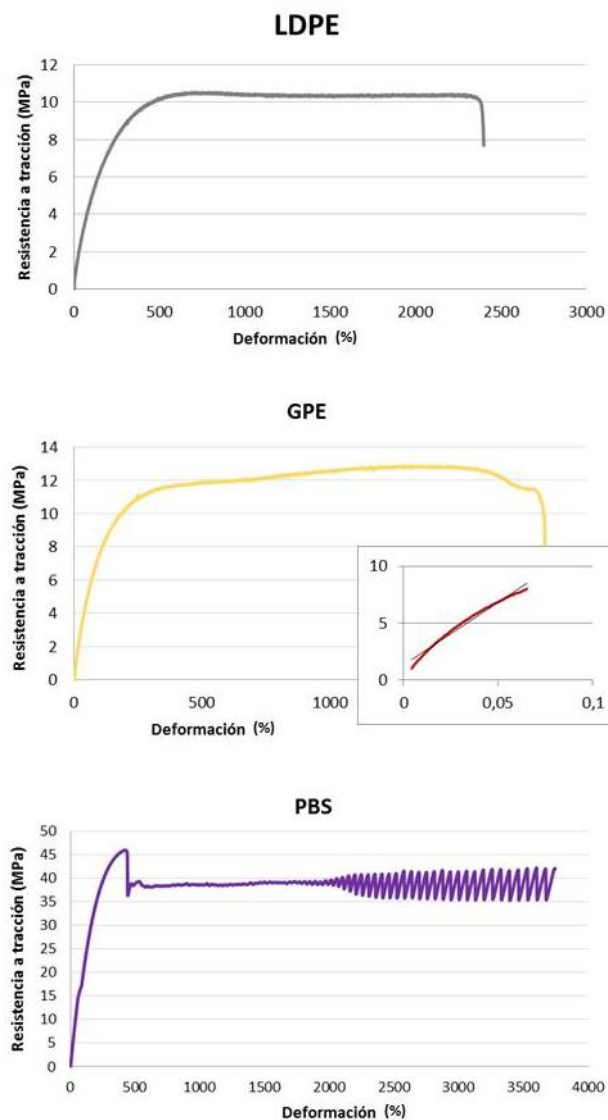


Figura 5.6: Ensayos de tracción de las matrices de LDPE, GPE y PBS

Una comparación de los valores de resistencia y módulo de Young de las tres matrices se muestran en la Figura 5.7. EL PBS tiene una resistencia y un módulo de Young considerablemente mayor que el GPE y el LDPE, por lo que, sumado a su carácter 100%

biodegradable, se presenta como una buena alternativa para ejercer como matriz de materiales compuestos reforzados con fibras naturales.

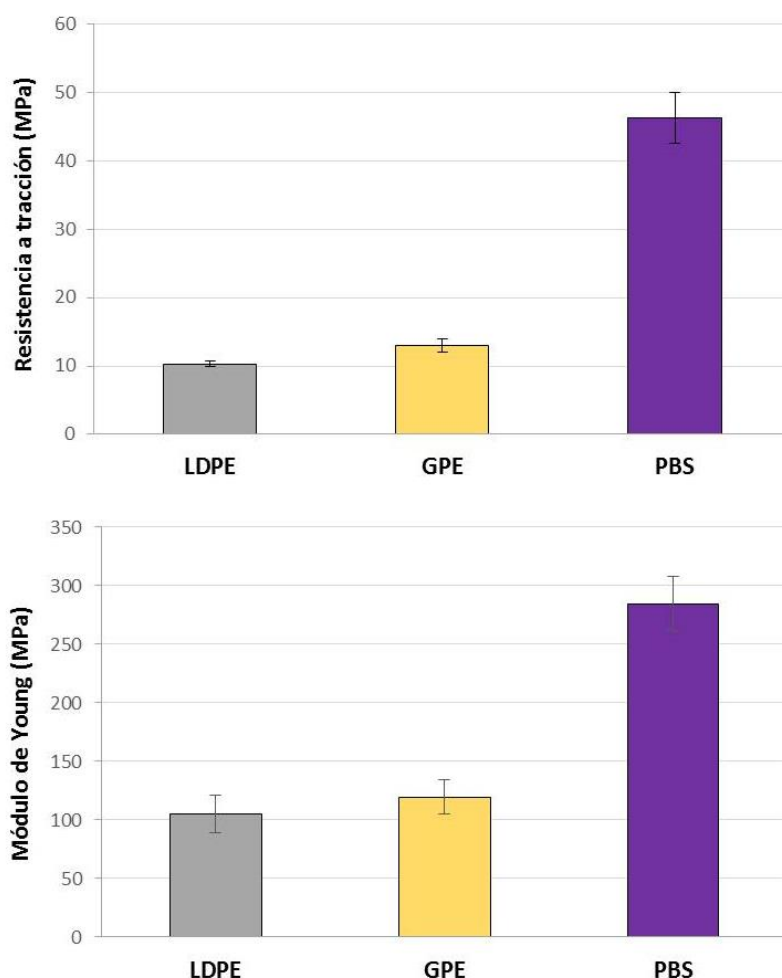
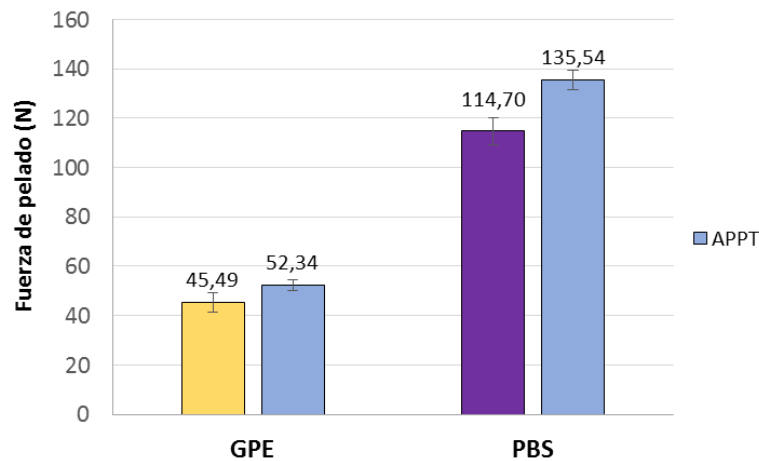


Figura 5.7: Propiedades mecánicas de las matrices LDPE, GPE y PBS

### 5.4.2. ENSAYOS DE PELADO

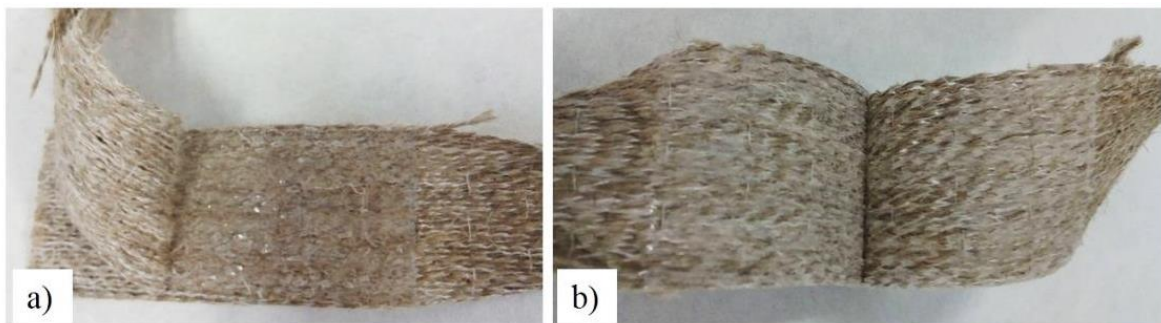
Debido a la rigidez del PBS, no fue posible atravesarlo con hebras de tejido de lino y por tanto no se pudieron realizar ensayos de pull-out para evaluar qué composites presentaban los mayores valores de IFSS y evaluar la adhesión entre el lino y cada una de las dos matrices, como se hizo con el LDPE. Por lo tanto, se realizaron ensayos de pelado, que como ya se ha visto, proporciona un valor de fuerza de adhesión a la vez que facilita información sobre el tipo de rotura.





**Figura 5.8:** Fuerza de pelado entre las matrices GPE y PBS y el tejido unidireccional de lino

Analizando los resultados obtenidos, mostrados en la Figura 5.8, se puede afirmar que la adhesión entre el tejido de lino y el PBS es muy superior a la obtenida entre el GPE y el lino, lo cual tiene sentido si se considera que la energía superficial del PBS es superior a la del polietileno. Por otro lado, el tratamiento APPT, el único evaluado con las nuevas matrices por ser la mejor opción de todos los comparados en el epígrafe 5.3, aporta mejoras a los valores de fuerza de adhesión, mejorando un 15 y un 18% la adhesión de los materiales de GPE y PBS, respectivamente.



**Figura 5.9:** Tipos de rotura obtenidas en los ensayos de pelado con la matriz de PBS, a) adhesiva y b) cohesiva

Al igual que sucedió con los ensayos de pelado realizados con la matriz de LDPE, cuando se analizaron las roturas obtenidas con las nuevas matrices tratadas con APPT y sin tratar, se observó que tanto con el GPE como con el PBS, si el tejido de lino no había sido tratado las roturas eran adhesivas, Figura 5.9 a), mientras que aquellas en las que el tejido se trató con APPT dieron lugar a roturas de tipo cohesivo, Figura 5.9 b).

Con todo lo expuesto anteriormente, se puede concluir que el tratamiento APPT mejora la adhesión entre las matrices y el tejido de lino unidireccional, lo que debería verse reflejado en las propiedades mecánicas del material compuesto final.

### 5.4.3. ENSAYOS DE TRACCIÓN DE LOS MATERIALES COMPUESTOS

Tras fabricar los materiales compuestos con ambas matrices y tanto con tejido de lino tratado como sin tratar, se procedió a realizar ensayos de tracción con probetas normalizadas para comparar las propiedades mecánicas y poder cuantificar el efecto que tiene el tratamiento APPT sobre las mismas. Los resultados obtenidos se muestran en la Figura 5.10.

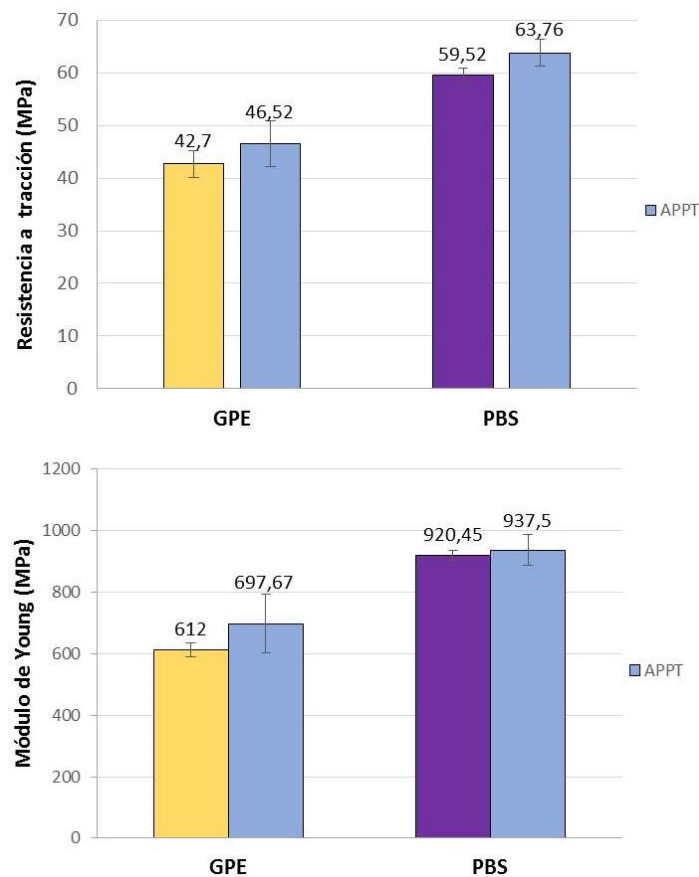


Figura 5.10: Propiedades mecánicas de los composites de GPE y PBS con tejido de lino tratado con APPT y sin tratar

Como se puede observar, las diferencias encontradas en el caso de los materiales de GPE, arrojan resultados prácticamente iguales a los obtenidos con la matriz de LDPE y el tejido unidireccional (ver Figura 5.2), obteniendo unas mejoras en resistencia de en torno a un 10% y de un 14% en el módulo de Young. En el caso del PBS, las mejoras entre los materiales fabricados con el tejido de lino tal y como lo suministra el proveedor y aquellos en los que el lino

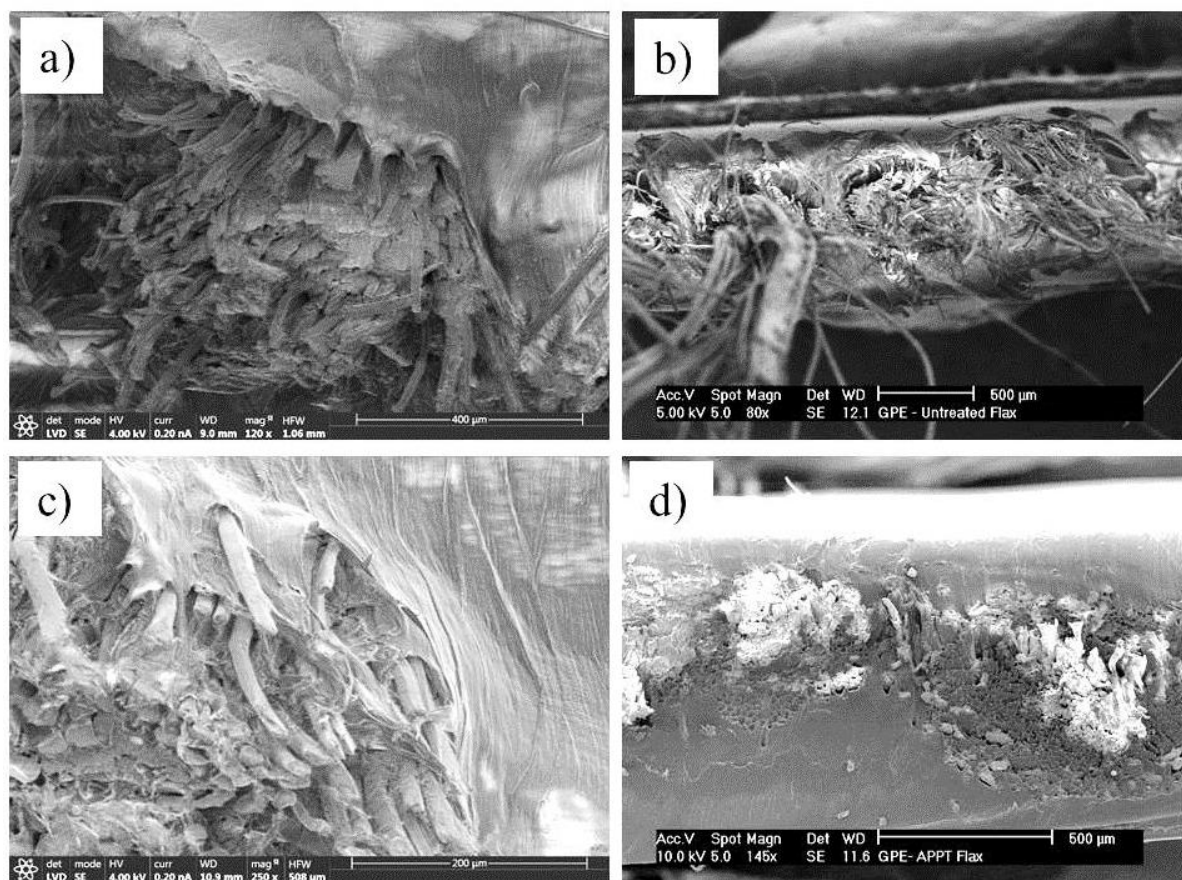
fue tratado con APPT, son incluso menos notables. Si se comparan estos resultados con los obtenidos para los materiales compuestos reforzados con fibra corta del capítulo 4, se llega a la conclusión de que el efecto de los tratamientos de plasma (plasma de baja presión en el caso anterior), se hace más visible al modificar superficialmente la fibra corta que al tratar el tejido unidireccional. Esto puede ser debido a los procesos industriales que son necesarios realizar para obtener el tejido y que no se llevan a cabo durante la obtención de la fibra corta, en cuyo caso una vez se tiene la madeja de fibras de lino, únicamente se procede a cortarla y refinarla para darle el carácter de algodón. Las fibras que forman el tejido unidireccional deben ser secadas y lavadas previamente para proceder al proceso de tejido [16] por lo que el efecto de limpieza que tenía el LPP sobre las fibras cortas de lino no es tan relevante sobre el tejido unidireccional que ya ha sido previamente lavado.

Por otro lado, la fabricación y estructura de los materiales compuestos con tejido unidireccional y fibra corta es muy diferente y su interacción con la matriz también lo es. En el caso de fibras cortas, su distribución aleatoria hace que, si las fibras no están bien ancladas a la matriz y existen holguras entre ambas, puedan asemejarse a defectos del material y por tanto no conseguir unas buenas propiedades del material final. Pero en el caso de los composites fabricados con tejido unidireccional, y fabricados por prensado en caliente, no existe tal discontinuidad y el mojado de las fibras es más sencillo, por lo que se puede considerar otro motivo por el que el tratamiento APPT hace menos evidente su efecto. Por el contrario una pequeña variación en la alineación del tejido a la hora de fabricar el composite, repercute de manera negativa en el esfuerzo soportado en esa dirección, por lo que si la fabricación no es perfecta los valores de resistencia a tracción serán menores, lo que a su vez influye en la dispersión de los resultados. No obstante, los ensayos de pelado sí revelan una mejora en la adhesión entre el tejido y las fibras que además fue corroborado mediante SEM.

#### **5.4.4. MORFOLOGÍA**

Al igual que se hizo con la matriz de LDPE, se analizaron las superficies de rotura de los materiales compuestos de GPE y PBS una vez realizados los ensayos de tracción. En la Figura 5.11 a) y b) se puede observar como la adhesión entre la matriz de GPE y lino no es adecuada ya que presenta muchas holguras entre la matriz y las hebras de lino. En la sección transversal (micrografía b) se ve con claridad, no sólo que la hebra no está anclada al GPE, si no que éste no ha penetrado en ella y no mojado todas las fibras. Sin embargo, con el tratamiento APPT,

micrografías c) y d), se observa un mayor anclaje en la sección transversal y cómo las fibras arrastran del GPE, debido a una buena adhesión, en el sentido de rotura de la probeta.



**Figura 5.11: Micrografías de la sección de rotura de los ensayos de tracción de los composites de GPE y tejido de lino sin tratar a) y b) y con APPT c) y d)**

En el caso del PBS, se observa la misma tendencia, si bien cuando el tejido no ha sido tratado aparecen menos zonas de holguras que en los casos del GPE y el LDPE. En la Figura 5.12 a) y b) se muestran varias hebras con un mal anclaje a la matriz de PBS y la sección transversal de dos hebras, respectivamente. Cuando el tejido de lino fue tratado con APPT, de nuevo se puede ver como el PBS penetra entre los hilos de la hebra de lino y cómo es arrastrado por las fibras en la dirección longitudinal de las mismas, que es la dirección de la fuerza en los ensayos de tracción, Figura 5.12 c) y d).



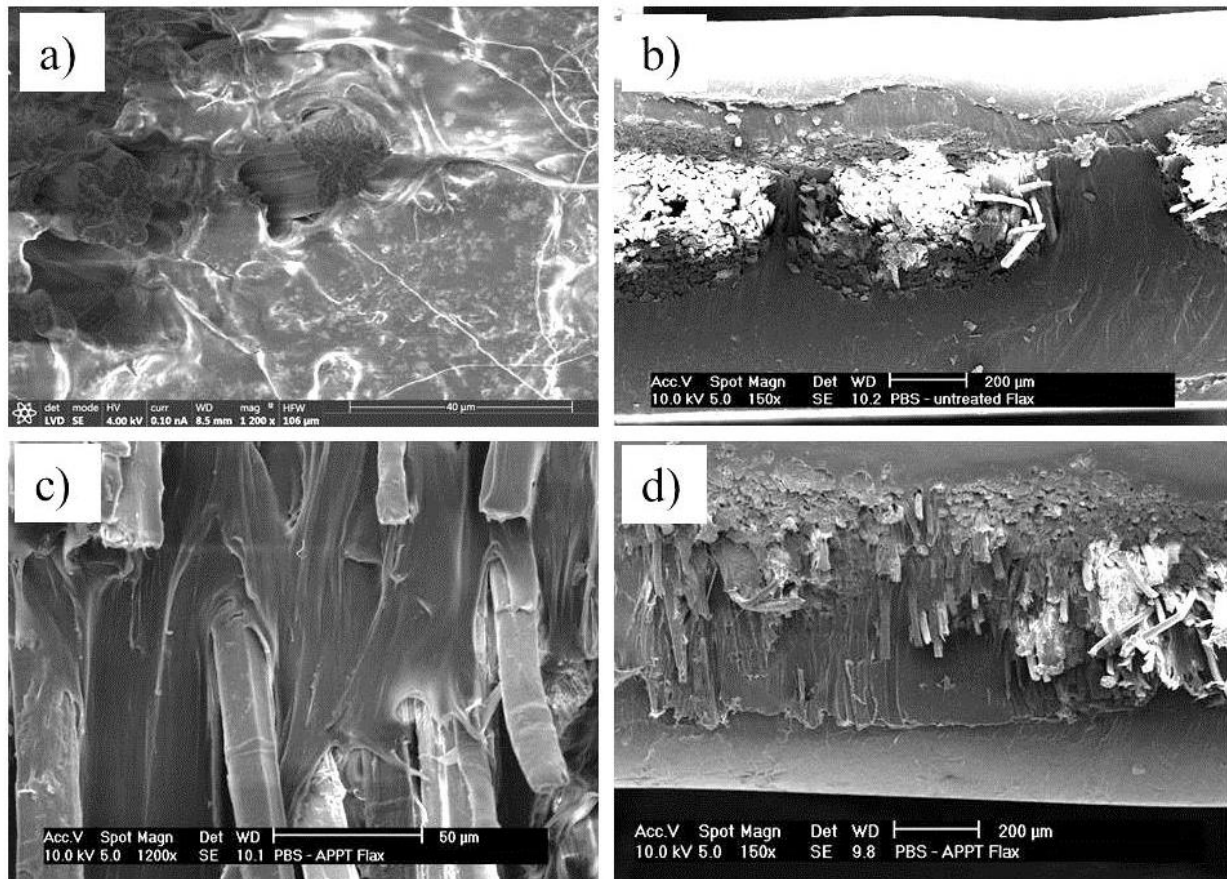


Figura 5.12: Micrografías de la sección de rotura de los ensayos de tracción de los composites de PBS y tejido de lino sin tratar a) y b) y con APPT c) y d)

## 5.5. DURABILIDAD DE LOS MATERIALES COMPUESTOS CON MATRICES BIO

### 5.5.1. INTRODUCCIÓN

El PBS es un polímero 100% biodegradable con una gran capacidad de hidrolizarse por lo que cabe esperar que al someterlo a condiciones adversas de humedad y/o temperatura se deteriore más rápidamente que el GPE o el LDPE. En esta sección se analizará, por tanto, el comportamiento de las matrices GPE y PBS así como el de los composites frente al envejecimiento y se evaluará también el efecto del tratamiento APPT a este respecto.

Los materiales compuestos se fabricaron con ambas matrices y tejido unidireccional de lino tanto tratado con APPT como sin tratar, y se introdujeron en una estufa a una temperatura de en torno a 80 °C y una humedad relativa de entre 70 y 78%. Las condiciones de temperatura y humedad en el interior del recipiente, donde se situaron las probetas, se controlaron mediante un

termo higrómetro (MSR 145 Electronics GmbH, Seuzach, Suiza) durante todo el tiempo de envejecimiento, tal y como se muestra en la Figura 5.13.

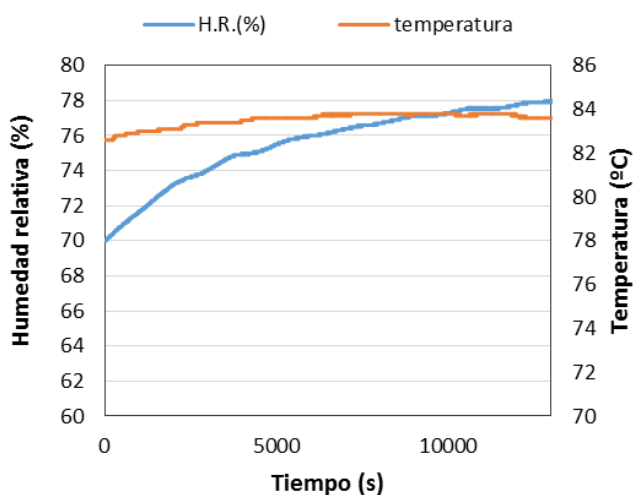


Figura 5.13: Humedad relativa y temperatura durante el proceso de envejecimiento

Las probetas se situaron en el interior de un recipiente hermético con agua, sobre una rejilla de modo que los materiales no entraban en contacto con el agua, tal y como se muestra en la Figura 5.14. Los tiempos de envejecimiento analizados fueron 1, 2, 8, 30 y 60 días. Tanto el efecto del tratamiento de plasma como de cada matriz se evaluó mediante propiedades mecánicas de los materiales compuestos, realizando ensayos de tracción, ensayos de absorción de agua, mediante medidas de ganancia de peso, FTIR, y evolución de las propiedades térmicas.



Figura 5.14: Disposición de las probetas en el interior de la estufa durante el periodo de envejecimiento

### 5.5.2. ENSAYOS DE ABSORCIÓN DE AGUA

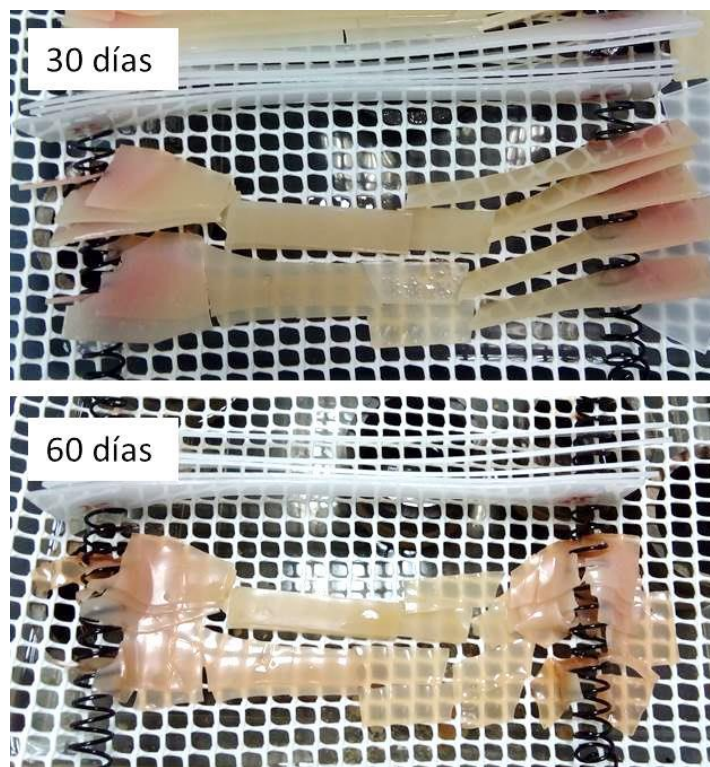
Mediante medidas de ganancia de peso se trató de evaluar la absorción de agua de manera análoga a la realizada en el capítulo 4 (epígrafe 4.5.2.2.).

Los materiales de GPE sin reforzar prácticamente no presentaron ninguna variación en su peso por lo que la absorción de agua fue nula tal y como se muestra en la Figura 5.15. De nuevo este resultado está en línea con lo obtenido con el LDPE en el capítulo 4 debido al carácter hidrófobo del polietileno. Se ha demostrado que las poliolefinas tienen muy buena resistencia a la absorción de humedad, incluso a elevadas temperaturas [17]. Los materiales compuestos de GPE si presentaron un cierto aumento de peso a partir de los 30 días que ya se mantuvo hasta el final, pero este valor no sobrepasó el 1.3% en peso, por lo tanto, a pesar de no ser muy significativo, demuestra que el carácter hidrofílico de las fibras juega un papel importante en la durabilidad de estos materiales. Hay que destacar que la absorción de agua obtenida en estos materiales es muy inferior a la obtenida por los materiales compuestos de fibra de lino corta y matriz de LDPE. Esto es debido a que la condición de envejecimiento es menos severa, ya que en el caso anterior los materiales estaban sumergidos en agua y en este caso únicamente sometidos a un ambiente húmedo. Aunque parece que el tratamiento APPT no tiene efecto, es importante tener en cuenta que el aumento de la mojabilidad de las fibras no se traduce en una mayor absorción de agua, debido a la buena adhesión entre la matriz de GPE y el tejido unidireccional de lino que impide el paso de la humedad.



Figura 5.15: Ganancia de peso de los materiales compuestos de GPE sin tratar y tratados con APPT

El PBS absorbe agua desde el primer día hasta su total deterioro (Figura 5.18), no siendo posible evaluar las variaciones de peso más allá de los ocho días de envejecimiento. Si bien la variación de peso no fue excesiva, un 2.5%, pero en línea con lo obtenido por otros autores [18], el deterioro del material se hizo patente de manera visual, como se observa en la Figura 5.16, no pudiéndose evaluar tampoco las propiedades mecánicas a 30 y 60 días de envejecimiento.



**Figura 5.16: Probetas de PBS sometidas a 30 y 60 días de envejecimiento**

La total degradación del material se debe a su carácter biodegradable provocado por su capacidad de hidrólisis bajo condiciones de elevada humedad y temperatura [18]. Normalmente, los polímeros con fuertes grupos funcionales polares, como aminas o carbonilos, son capaces de absorber humedad a través de los enlaces de hidrógeno [19]. Por lo tanto, es lógico que el PBS, un poliéster, pueda absorber más humedad que otro polímero prácticamente apolar como es el GPE, y las poliolefinas en general. Es habitual que la absorción de agua en los poliésteres vaya acompañada de una pérdida de las propiedades mecánicas [18-19]. La reacción de hidrólisis que tiene lugar se muestra en la Figura 5.17.



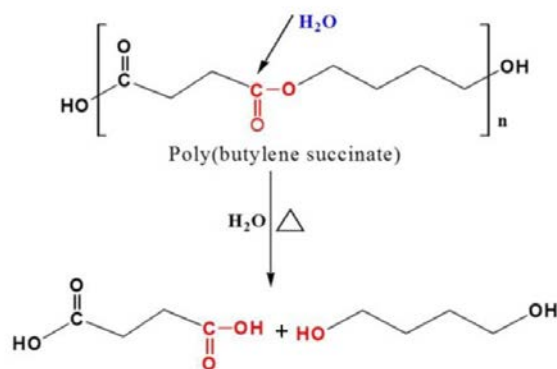


Figura 5.17: Reacción de hidrólisis del PBS

Los materiales compuestos de PBS y lino absorben más humedad que el PBS solo, debido a que se suma la absorción por parte de las fibras, principalmente durante los primeros días, tal y como se muestra en la Figura 5.18. Pero a partir de ahí, y ya al cabo de 8 días, comienza la degradación del material, debida a la humedad ya absorbida, y por lo tanto su peso disminuye ligeramente a causa de pérdida de material.

Figura 5.18: Ganancia de peso de los materiales compuestos de PBS sin tratar y tratados con APPT

Al cabo de 30 días, los materiales compuestos de PBS habían perdido su consistencia y el aspecto que tenían se muestra en la Figura 5.19.



**Figura 5.19: Materiales compuestos de PBS y lino tras 30 días de envejecimiento**

Nuevamente, se observa que el tratamiento APPT no influye negativamente cuando los materiales están sometidos a ambientes de elevada humedad y que cumple con su misión de mejorar la adhesión entre tejido y matriz y evitar que penetre la humedad.

### 5.5.3. FTIR

La degradación del PBS y sus materiales compuestos así como la poca absorción de agua por parte de los materiales de GPE fue confirmada mediante FTIR.

En el caso del GPE los espectros obtenidos para antes y después del tiempo de exposición a elevada humedad y temperatura son prácticamente iguales y no se observan variaciones en la banda de absorción de agua. Tampoco hay diferencias entre los materiales compuestos tratados con APPT y sin tratar, por lo que se confirma lo observado mediante las medidas de ganancia de peso. En la Figura 5.20 se muestran estos espectros. La matriz de GPE se comparó antes del envejecimiento y al cabo de 30 y 60 días, y los materiales compuestos se compararon antes del envejecimiento y al cabo de 60 días, con y sin tratamiento. En los materiales compuestos sí se debería ver una pequeña diferencia en la zona de absorción de agua, ya que estos incrementaron su peso en un 1.3%, aunque al ser una cantidad tan pequeña podría estar fuera del rango de detección del equipo.

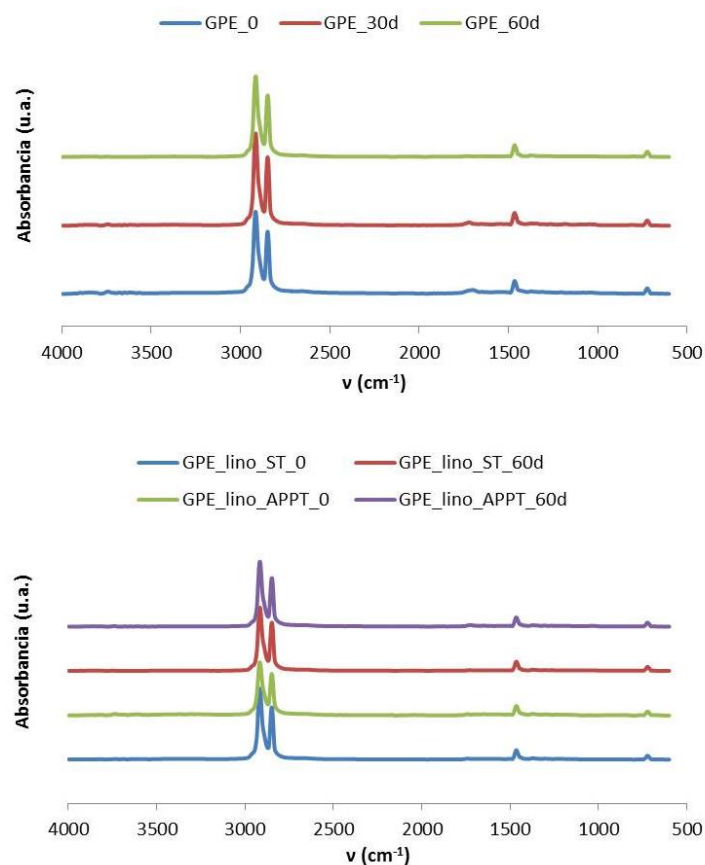


Figura 5.20: Espectros FTIR del GPE y sus materiales compuestos antes y después del envejecimiento

En cuanto a la matriz de PBS, en la Figura 5.21 se observa que los picos asociados a los enlaces C=O, a 1710  $\text{cm}^{-1}$  y -C-O-C- a 1151  $\text{cm}^{-1}$ , disminuyen debido a un descenso del peso molecular y al deterioro de la estructura química debido a la hidrólisis [22]. También se observa un incremento de la banda de absorción de agua, en torno a 3500  $\text{cm}^{-1}$ , que se hace más notable a 60 días que a 30.

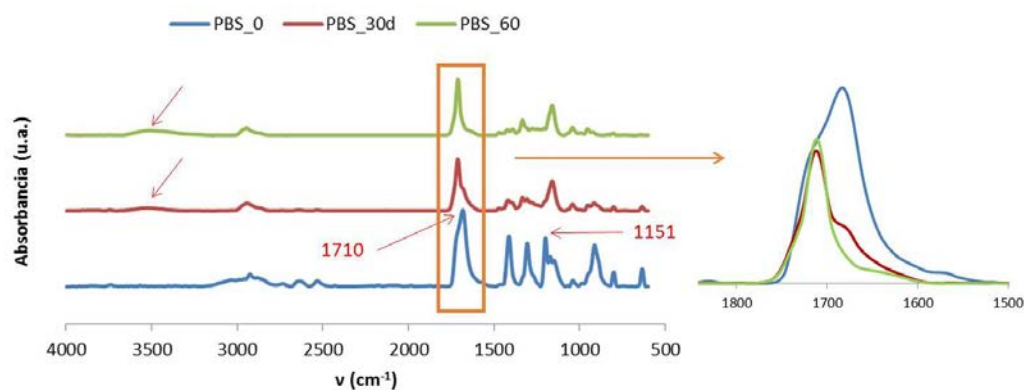


Figura 5.21: Espectros FTIR del PBS antes y después del envejecimiento

En los materiales compuestos de PBS, la mayor diferencia que se aprecia es un cambio considerable en la banda de absorción de agua ( $3500\text{ cm}^{-1}$ ), la cual aumenta considerablemente al cabo de los 60 días, como se muestra en la Figura 5.22 b). Esta absorbancia es mayor que la obtenida para el PBS solo, por lo que se comprueba que la presencia de las fibras contribuye a la absorción de agua. Sin embargo, la banda de los enlaces  $\text{C}=\text{O}$ , aumenta con el envejecimiento, Figura 5.22 c), cuando, debido a la hidrólisis, debería disminuir como en el caso del PBS. Esto sucede por la presencia de las fibras de lino, las cuales, en torno a  $1700\text{ cm}^{-1}$ , también presentan enlaces  $\text{C}=\text{O}$  (ver Figura 3.6). Además, entre  $1650$  y  $1700\text{ cm}^{-1}$  existe otra banda de absorción de agua que se podría solapar con el pico del  $\text{C}=\text{O}$ , haciendo que este aumentara ligeramente y produciendo, sobre todo, su ensanchamiento.

En cuanto al efecto del tratamiento APPT, no se observan diferencias significativas y la absorción de los materiales tratados y sin tratar es prácticamente la misma. No obstante, en la Figura 5.22 c) se observa un pequeño aumento en la banda de absorción de agua alrededor de  $1675\text{ cm}^{-1}$ , en los materiales tratados con APPT al cabo de 60 días.

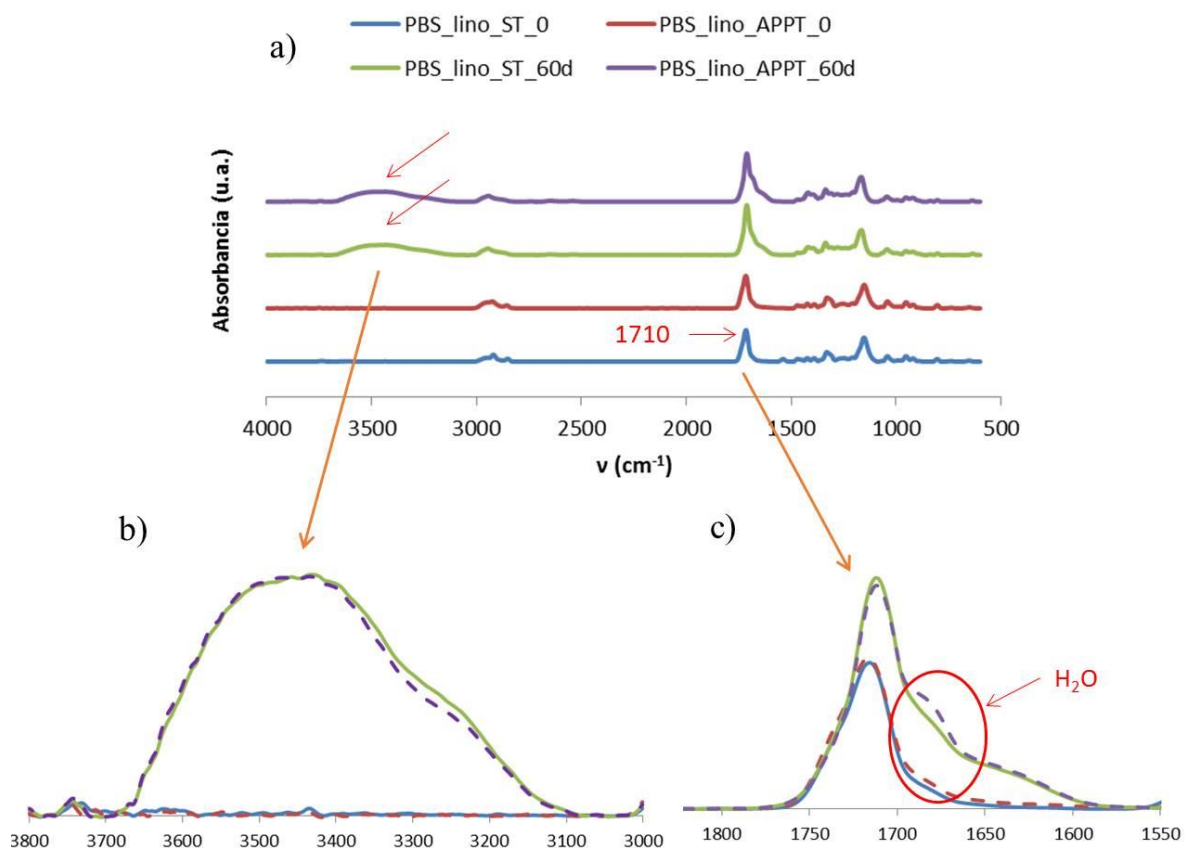


Figura 5.22: Espectros FTIR de los composites de PBS antes y después del envejecimiento

### 5.5.4. PROPIEDADES MECÁNICAS

Las propiedades mecánicas son los indicadores principales para evaluar la durabilidad de los materiales poliméricos. La influencia de la temperatura y la humedad en las propiedades mecánicas, así como el efecto del tratamiento APPT, se evaluaron mediante ensayos de tracción.

Dada la resistencia del GPE frente a la humedad, los valores de resistencia tanto de los materiales compuestos como del GPE prácticamente no sufrieron variación hasta los 30 días de envejecimiento y tan solo perdieron cierta resistencia al cabo de los 60 días, lo que coincide con la máxima absorción de humedad por parte de los materiales, tal y como se muestra en la Figura 5.23. A este tiempo de envejecimiento, la resistencia a tracción se ve menos perjudicada en los materiales tratados con APPT, lo que demuestra que la buena adhesión obtenida a causa del tratamiento es más duradera que en los materiales sin tratar. Al cabo de 2 días la resistencia de los composites aumenta considerablemente lo que se puede atribuir a un aumento de la cristalinidad debido a la temperatura y la humedad [18].

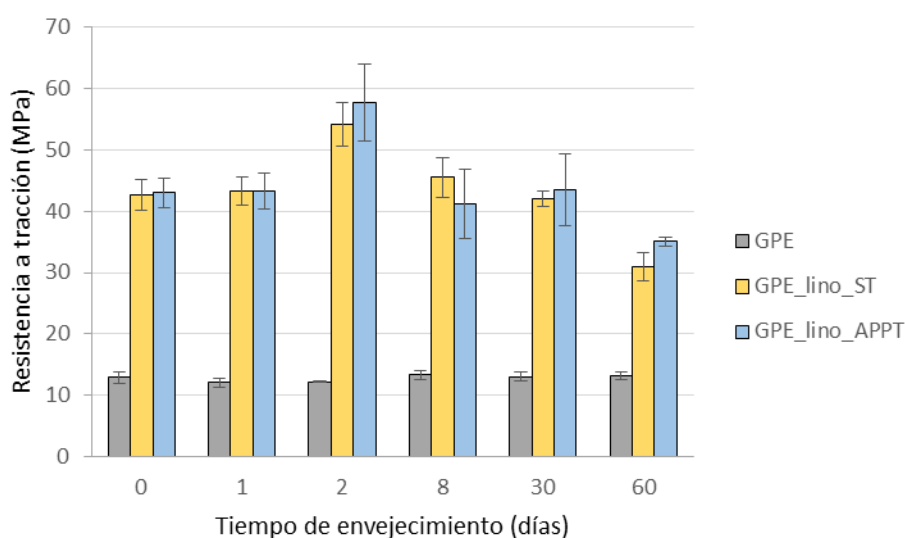


Figura 5.23: Resistencia a tracción de los materiales de GPE durante el tiempo de envejecimiento

El GPE sin reforzar prácticamente no sufrió ninguna variación, si bien la humedad es lógico que no influyera por lo ya comentado anteriormente, la elevada temperatura debería haber aumentado su resistencia, ya que se favorece la movilidad de las cadenas, aumentando su cristalinidad. En cuanto al módulo de Young el GPE tampoco sufrió ninguna variación, como se puede observar en la Figura 5.24. Los materiales compuestos, prácticamente también mantienen los valores de módulo de Young obtenidos antes del envejecimiento.

Con todo esto se puede concluir que, tanto el GPE como sus materiales compuestos de lino, no se ven altamente afectados por las condiciones de envejecimiento desde el punto de vista de comportamiento mecánico. Se puede afirmar también que la condición de humedad a la que están sometidos estos materiales es menos severa que la inmersión en agua estudiada en el capítulo 4, bajo la cual el LDPE sufría cierta plastificación cuando era sometido a ensayos de flexión.

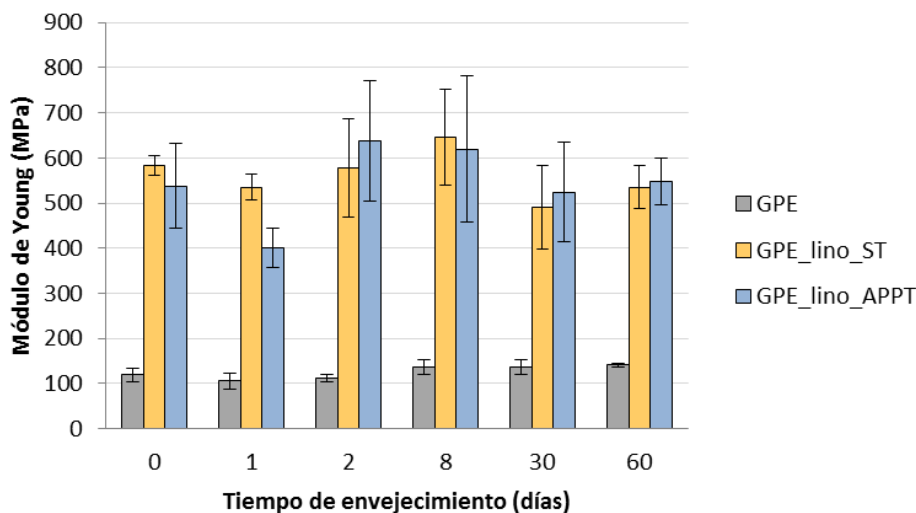
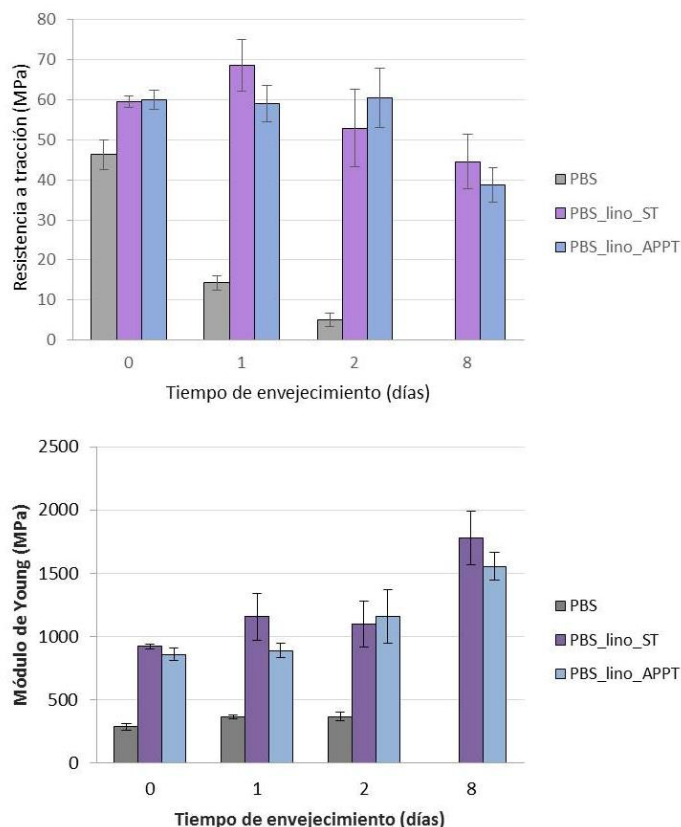


Figura 5.24: Módulo de Young de los materiales de GPE durante el tiempo de envejecimiento

En la Figura 5.25 se muestra el comportamiento a tracción del PBS y sus materiales compuestos. Lo más destacable es la gran diferencia que existe entre el comportamiento del PBS y el PBS reforzado con tejido de lino. El PBS, al cabo de 1 día de exposición a las condiciones de envejecimiento reduce su resistencia a tracción a una tercera parte y continúa disminuyendo hasta los dos días. Al octavo día no se pudieron realizar ensayos de tracción puesto que las probetas se rompían con tan sólo cogerlas o colocarlas en la máquina de ensayos. Este descenso en los valores de resistencia se puede atribuir a un efecto combinado entre la degradación por hidrólisis y la reducción del peso molecular consecuencia de las condiciones de envejecimiento [23]. El módulo de Young prácticamente no varió, si bien se puede considerar un ligero ascenso, que aumentaría la rigidez del PBS.



**Figura 5.25: Propiedades mecánicas de los materiales de PBS durante el tiempo de envejecimiento**

Los materiales compuestos no perdieron resistencia hasta el octavo día, lo que indica que a pesar de que la absorción de agua por parte de estos materiales es mayor que la del PBS solo, las fibras de lino dificultan o retardan el proceso de hidrólisis que sufre la matriz. El módulo de Young de los composites aumentó con el tiempo de envejecimiento, haciéndose más notable este incremento al cabo de ocho días. Por lo tanto, al cabo de ocho días los materiales compuestos de PBS se vuelven más rígidos y menos resistentes. El tratamiento APPT no tiene influencia en las propiedades mecánicas, ya que éstas se verían afectadas si la absorción de humedad fuera mayor, y ya se ha demostrado que los valores de absorción de agua son similares tanto en los materiales tratados como sin tratar, debido a la buena adhesión que proporciona el tratamiento entre refuerzo y matriz.

### 5.5.5. PROPIEDADES TÉRMICAS

El efecto que provocan las elevadas condiciones de temperatura y humedad sobre los polímeros tiene que ver con la reorganización de las cadenas principales de éstos y el crecimiento esferulítico, lo que provoca variaciones en los valores de cristalinidad de los

materiales [18]. Mediante ensayos DSC se evaluaron estos cambios así como las variaciones de entalpía y temperatura de fusión.

En la Figura 5.26 se muestran los diferentes DSC del GPE para cada tiempo de envejecimiento. Se observa que ya desde el primer día aparecen dos picos en lugar de uno, como tiene el GPE a tiempo cero.

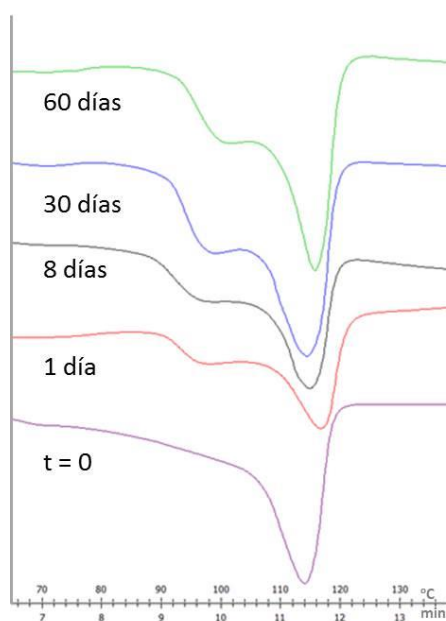


Figura 5.26: Ciclos de calentamiento DSC del GPE durante el envejecimiento

Estos picos aparecen en torno a los 100 °C, tal y como se muestra en la Tabla 5.3, por lo que se pueden atribuir a la pérdida de agua absorbida durante las condiciones de envejecimiento. Si se realiza un segundo barrido al final de todo el tiempo de envejecimiento, 60 días, se observa, en la Figura 5.27, que ese pico ya no aparece, ya que el agua se eliminó durante el primer barrido

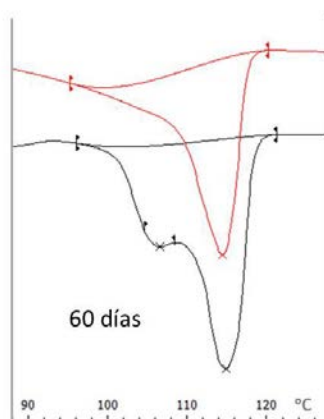


Figura 5.27: Segundo ciclo de calentamiento del GPE para 60 días de envejecimiento



La Tabla 5.3 muestra la evolución de la temperatura de fusión y de la cristalinidad del GPE bajo las condiciones de envejecimiento. La temperatura de fusión no sufre prácticamente variación mientras que la entalpía y, en consecuencia, la cristalinidad aumenta con la temperatura y la humedad. Esto es debido a la reorganización de las cadenas del polímero que facilitan la formación de nuevas zonas cristalinas por la liberación de energía a esas condiciones. Hay que tener en cuenta que el cálculo de la cristalinidad se ha realizado teniendo en cuenta el primer barrido de los materiales y por tanto el agua absorbida. Si este cálculo se realiza con el segundo barrido, se observa que la cristalinidad aumenta con respecto al GPE a  $t = 0$ , pero no de una manera tan notable. Por lo tanto se confirma que bajo las condiciones de humedad y temperatura establecida la cristalinidad aumenta mientras que la temperatura de fusión no sufre prácticamente variación.

**Tabla 5.3: Temperatura de fusión y cristalinidad del GPE durante el tiempo de envejecimiento**

<b>t (días)</b>	<b>1<sup>er</sup> pico (°C)</b>	<b>T<sub>m</sub> (°C)</b>	<b>ΔH (J/g)</b>	<b>Cristalinidad (%)</b>
<b>0</b>	-----	114	50	17
<b>1</b>	98	116	73	25
<b>8</b>	98	114	80	27
<b>30</b>	99	114	93	32
<b>60</b>	101	115	93	32
<b>60<sub>2º barrido</sub></b>	-----	115	61	21

En el caso de los materiales compuestos, además del pico correspondiente a  $T_m$  y al pico anterior a éste asociado al agua, aparece un segundo pico a 30 y a 60 días para los materiales sin tratamiento APPT y únicamente a 60 días en los materiales tratados con plasma. Todos estos picos de nuevo desaparecen si se realiza un segundo barrido por lo que de nuevo se asocian al agua absorbida. En primer lugar, en torno a los 100 °C o un poco antes se evapora el agua superficial de los materiales, lo cual queda reflejado en el primer pico. El segundo pico, el cual se encuentra entre el de absorción de agua superficial y la temperatura de fusión, es debido al agua retenida por las fibras en el interior del material, que tiene que difundir a la superficie para ser evaporada y por eso ocurre más tarde. Cuando las fibras han sido tratadas con APPT, este fenómeno sólo ocurre a los 60 días, lo que indica que existe una buena adhesión entre tejido y matriz que evita que las fibras absorban humedad hasta los 30 días. Los valores de temperatura de cada pico y de cristalinidad se muestran en la Tabla 5.4. De nuevo la cristalinidad ha sido

calculada durante el primer barrido, por lo que se ha considerado el pico del agua lo que da lugar a ciertas variaciones en los resultados obtenidos.

**Tabla 5.4: Temperatura de fusión y cristalinidad de los composites de GPE durante el envejecimiento**

<b>Material</b>	<b>t</b> <b>(días)</b>	<b>1<sup>er</sup> pico</b> <b>(°C)</b>	<b>2<sup>o</sup> pico</b> <b>(°C)</b>	<b>T<sub>m</sub></b> <b>(°C)</b>	<b>ΔH</b> <b>(J/g)</b>	<b>Cristalinidad</b> <b>(%)</b>
<b>GPE_lino_ST</b>	0	-----	-----	117	41	20
	1	86	-----	114	69	34
	8	98	-----	114	70	34
	30	95	108	118	65	32
	60	95	108	118	55	27
<b>GPE_lino_APPT</b>	0	-----	-----	113	44	22
	1	87	-----	115	46	22
	8	98	-----	114	64	31
	30	96	-----	116	54	27
	60	95	107	116	63	30

La cristalinidad del GPE, antes del envejecimiento, se ve ligeramente aumentada cuando es reforzado con el tejido de lino. Si se comparan las Tabla 5.3 y Tabla 5.4 se observa que pasa de un 17 a un 20%. En el capítulo 4 se observó que la cristalinidad del LDPE disminuía con la adición de las fibras cortas (Tabla 4.8), lo contrario que lo que se observa ahora. Esto puede ser debido a la orientación del refuerzo, aleatoria en el caso anterior y unidireccional en éste y al proceso de fabricación. Es lógico pensar que el carácter ordenado del tejido no impida la reorganización de cadenas del polímero como sí ocurría con las fibras cortas. En cuanto al proceso de fabricación, los composites de fibras cortas requerían de un mezclado con el LDPE de 40 minutos en una mezcladora de rotores, mientras que los fabricados con tejido unidireccional únicamente fueron calentados durante 15 min (ver epígrafe 3.4.2).

Con respecto a la influencia de las condiciones de envejecimiento, se puede afirmar, que tanto para los materiales tratados con APPT como aquellos cuyas fibras no fueron tratadas, la temperatura de fusión se mantiene estable hasta los 60 días, mientras que la cristalinidad aumenta (al igual que ocurre con el GPE sin reforzar) hasta los 8 días de exposición y luego a partir de los 30 días disminuye ligeramente. El tratamiento APPT sólo afecta a las propiedades

superficiales del material por lo que la tendencia que se observa en la Figura 5.28 es la misma en los materiales tratados que sin tratar.

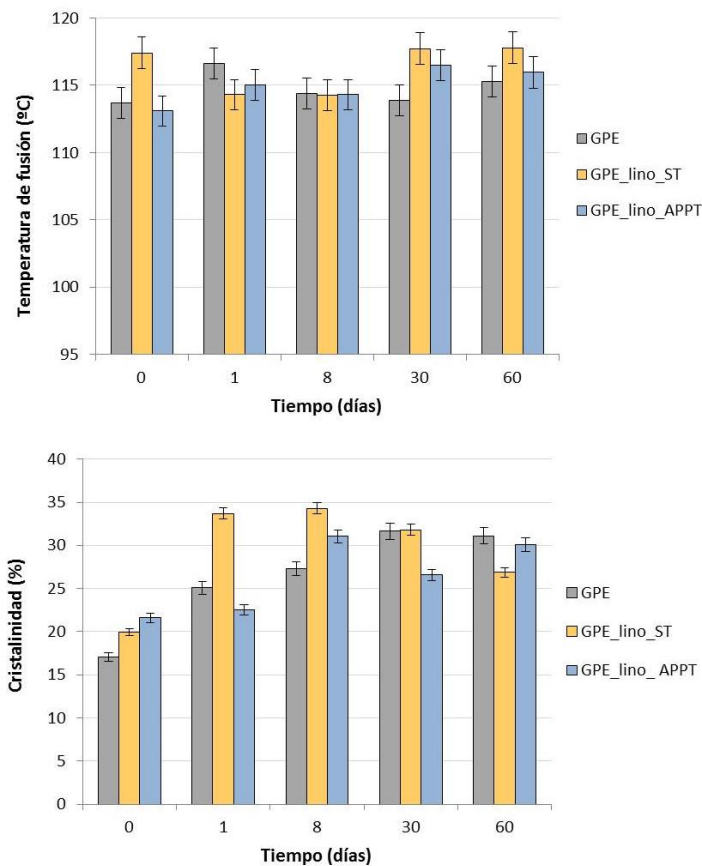


Figura 5.28: Evolución de la temperatura de fusión y la cristalinidad de los materiales de GPE durante el envejecimiento

El PBS y sus materiales compuestos se analizaron análogamente al GPE. Tras los DSC se observó que el pico anterior asociado al agua absorbida por el material también aparecía a  $t = 0$ , lo cual no ocurría en el GPE. En la Figura 5.29 se muestran los DSC obtenidos.

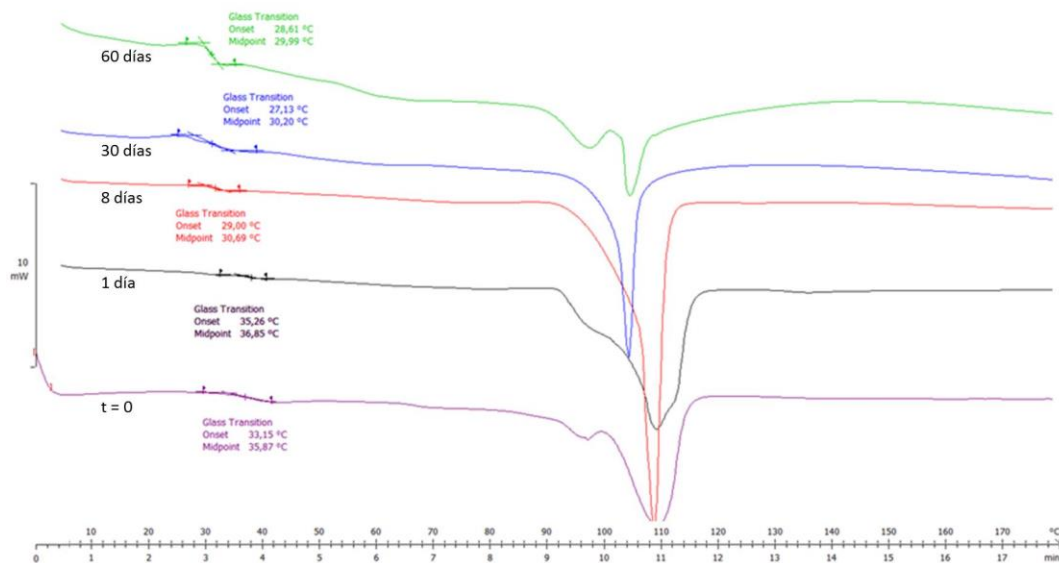


Figura 5.29: Ciclos de calentamiento DSC del PBS durante el envejecimiento

Este pico poco marcado que aparece desde el principio se debe al proceso de fusión-recristalización que sufre el PBS durante el calentamiento [24]. Sin embargo, a pesar de que a 8 y 30 días no se observa, al cabo de 60 días se hace muy notable. Este doble pico endotérmico se atribuye a la formación de cristales laminares de diferente espesor [22]. Aparece también al inicio del calentamiento una temperatura de transición vítrea, la cual disminuye su valor y se hace más notable con el tiempo de envejecimiento, tal y como se muestra en la Tabla 5.5.

Tabla 5.5: Temperatura de fusión, de transición vítrea y cristalinidad del PBS durante el tiempo de envejecimiento

t (días)	T <sub>g</sub> (°C)	1 <sup>er</sup> pico (°C)	T <sub>m</sub> (°C)	ΔH (J/g)	Cristalinidad (%)
0	36	92	106	38	35
1	36	96	106	51	46
8	31	-----	105	77	70
30	30	-----	101	25	23
60	30	95	101	19	17

Tras el tiempo de envejecimiento se observa un descenso en la temperatura de fusión. Esto es habitual cuando los poliésteres están bajo condiciones de elevada temperatura y humedad y es debido tanto a un cambio en la energía superficial de los cristales amorfos como a un descenso del espesor laminar [21]. La entalpía y la cristalinidad aumentan hasta los 8 días debido

al calentamiento, como ya se ha comentado, pero a partir de ahí sufre un descenso a causa del deterioro del material.

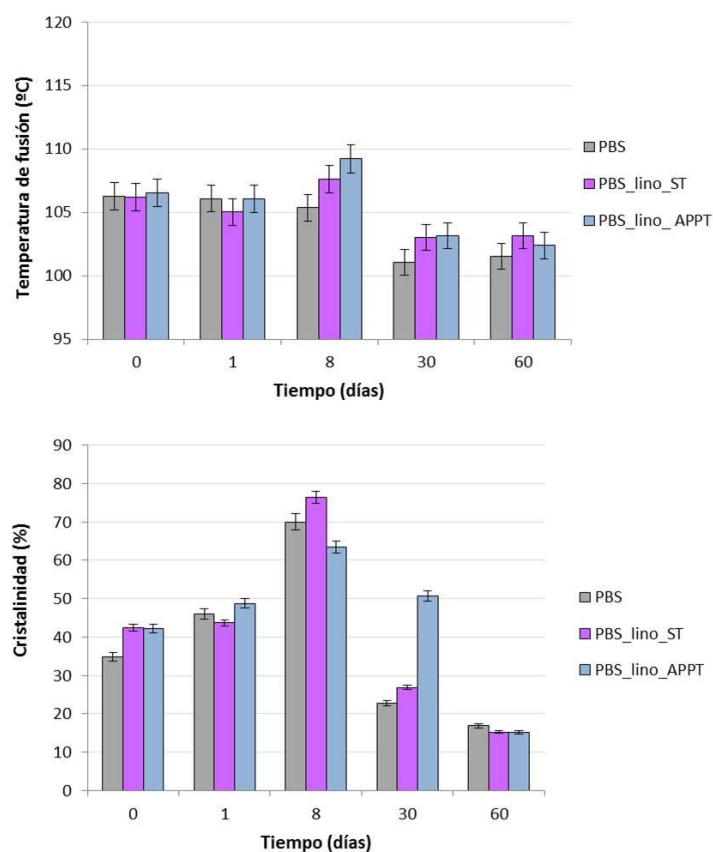
El refuerzo con tejido de lino del PBS provoca de nuevo, al igual que en el caso del GPE, un aumento de la cristalinidad que varía de un 35 a un 43%. El efecto del tratamiento APPT se hace visible en la aparición de un segundo pico exotérmico, que para los materiales tratados aparece a los 60 días y en los materiales sin tratar ya se hace visible a los 30. En el caso de los composites de GPE, ocurría algo similar, sin embargo el pico que aparecía a los 30 días en los materiales sin tratamiento se mantenía hasta los 60 días. Y en este caso, al cabo de los 30 días desaparece. Sin embargo, tendría sentido asociar este pico al agua absorbida por las fibras, como en el caso anterior, ya que el comportamiento es muy similar y el tratamiento APPT también retrasa la absorción de agua por parte de las fibras hasta los 60 días y a una temperatura mayor que los materiales sin tratar.

**Tabla 5.6: Temperatura de fusión y cristalinidad de los composites de PBS durante el envejecimiento**

<b>Material</b>	<b>t (días)</b>	<b>1<sup>er</sup> pico (°C)</b>	<b>2<sup>o</sup> pico (°C)</b>	<b>T<sub>m</sub> (°C)</b>	<b>ΔH (J/g)</b>	<b>Cristalinidad (%)</b>
<b>PBS_lino_ST</b>	0	94	-----	106	33	43
	1	85	-----	105	34	44
	8	-----	-----	107	59	76
	30	-----	113	103	21	27
	60	-----	-----	103	12	15
<b>PBS_lino_APPT</b>	0	92	-----	106	33	42
	1	87	-----	106	34	49
	8	-----	-----	109	49	64
	30	-----	-----	103	39	51
	60	-----	118	102	12	15

La evolución y comparación de todos los materiales de PBS a lo largo del tiempo de envejecimiento se resume en la Figura 5.30. La temperatura de fusión disminuye a partir de los 30 días en todos los materiales por lo ya comentado anteriormente. Y la evolución de la cristalinidad tiene un comportamiento similar al de los materiales de GPE. Inicialmente crece y a

partir de los 30 días desciende debido, posiblemente, a que ya ha tenido lugar la total degradación del material.



**Figura 5.30:** Evolución de la temperatura de fusión y la cristalinidad de los materiales de PBS durante el envejecimiento

## 5.6. CONCLUSIONES

Los resultados obtenidos en este capítulo se pueden resumir en las siguientes conclusiones:

- En comparación con otros tratamientos químicos, el tratamiento APPT mejora la resistencia interfacial de cortadura, IFSS, y las propiedades mecánicas de los materiales compuestos de LDPE y tejido unidireccional de lino.

- Dado que el tejido de lino no contiene tantas impurezas como las fibras cortas, las mejoras obtenidas se deben a una mayor adhesión entre el tejido y la matriz propiciada principalmente por un aumento de la rugosidad del tejido que favorece el anclaje mecánico.

- La resistencia a pelado entre el tejido de lino y las tres matrices estudiadas LDPE, GPE y PBS, mejora con el tratamiento APPT.

- Las propiedades mecánicas de los materiales compuestos de lino y matrices “bio” demostraron una leve mejoría con el tratamiento aunque no tan marcada como en el caso de las fibras cortas. No obstante, la mayor adhesión entre tejido y matrices quedó demostrada mediante prácticamente la misma absorción de humedad de los materiales tratados que sin tratar.

- Los materiales compuestos de GPE presentan una mayor durabilidad, frente a condiciones adversas de temperatura y humedad, que los materiales de PBS, debido a la tendencia a hidrolizarse que presenta el poliéster frente a la buena resistencia ante la humedad de una poliolefina.

- Tanto en los composites de GPE como en los de PBS, se obtienen mejores propiedades mecánicas, tanto antes como después del envejecimiento, que las matrices solas.

- La cristalinidad del GPE y del PBS aumenta con la adición del tejido unidireccional cuando no están sometidos a condiciones de envejecimiento.

- La elevada temperatura favorece un incremento de la cristalinidad a lo largo de todo el tiempo de envejecimiento en el caso del GPE. En el PBS ocurre lo mismo hasta que comienza el deterioro del mismo que vuelve a disminuir al perder su integridad.

- La temperatura de fusión del GPE y sus materiales compuestos prácticamente no se ve afectada por las condiciones de envejecimiento. Por el contrario, tanto el PBS como sus

composites, sufren un descenso en este valor, debido al deterioro del material que hace que la temperatura de transición vítrea también disminuya.

- En consecuencia con la matriz de PBS se puede obtener un material compuesto con mayor resistencia reforzado con fibras de lino tratadas con APPT, sin perder su carácter biodegradable.



## 5.7. **BIBLIOGRAFÍA**

1. Graupner N, Röbler J, Ziegmann G, Müssig J. 2014. Fibre/matrix adhesion of cellulose fibres in PLA, PP and MAPP: A critical review of pull-out test, microbond test and single fibre fragmentation test results. *Compos. Part A Appl. Sci. Manuf.* **63**, 133–148.
2. Francis D, Ward C. 1996. The single-fibre pull-out test 1 : Review and interpretation. *Compos. Part A Appl. Sci. Manuf.* **27**, 597–612.
3. Li X, Tabil LG, Panigrahi S. 2007. Chemical treatments of natural fiber for use in natural fiber-reinforced composites: A review. *J. Polym. Environ.* **15**, 25–33.
4. Gonzalez AV, Cervantes JM, Olayo R, Herrera-Franco PJ. 1999. Effect of fiber surface treatment on the fiber-matrix bond strength of natural fiber reinforced composites. *Compos. Part B Eng.* **30**, 309–320.
5. Agrawal R, Saxena N., Sharma K., Thomas S, Sreekala M. 2000. Activation energy and crystallization kinetics of untreated and treated oil palm fibre reinforced phenol formaldehyde composites. *Mater. Sci. Eng. A* **277**, 77–82.
6. Ifuku S, Yano H. 2015. Effect of a silane coupling agent on the mechanical properties of a microfibrillated cellulose composite. *Int. J. Biol. Macromol.* **74**, 428–432.
7. Xie Y, Hill CAS, Xiao Z, Militz H, Mai C. 2010. Silane coupling agents used for natural fiber/polymer composites: A review. *Compos. Part A Appl. Sci. Manuf.* **41**, 806–819.
8. Sgriccia N, Hawley MC, Misra M. 2008. Characterization of natural fiber surfaces and natural fiber composites. *Compos. Part A Appl. Sci. Manuf.* **39**, 1632–1637.
9. Ray D, Sarkar BK, Rana AK, Bose NR. 2001. Effect of alkali treated jute fibers on composite properties. *Bull. Mater. Sci.* **24**, 129.
10. Joseph K, Thomast S, Pavithran C. 1996. Effect of chemical treatment on the tensile properties of short sisal fibre-reinforced polyethylene composites. *Polymer.* **144**, 32–3861.
11. Orue A, Jauregi A, Unsuaín U, Labidi J, Eceiza A, Arbelaiz A. 2016. The effect of alkaline and silane treatments on mechanical properties and breakage of sisal fibers and poly(lactic acid)/sisal fiber composites. *Compos. Part A Appl. Sci. Manuf.* **84**, 186–195.

12. Fiore V, Di Bella G, Valenza A. 2015. The effect of alkaline treatment on mechanical properties of kenaf fibers and their epoxy composites. *Compos. Part B Eng.* **68**, 14–21.
13. [www.ffuertes.com/category/procedimientos-de-anodizado](http://www.ffuertes.com/category/procedimientos-de-anodizado). *Fecha búsqueda Abril 2018*.
14. Encinas N, Pantoja M, Torres-Remiro M, Martinez MA. 2011. Approaches to poly(tetrafluoroethylene) adhesive bonding. *J. Adhes.* **87**, 709–719.
15. Kabir MM, Wang H, Lau KT, Cardona F. 2012. Chemical treatments on plant-based natural fibre reinforced polymer composites: An overview. *Compos. Part B Eng.* **43**, 2883–2892.
16. Yan L, Chouw N, Jayaraman K. 2014. Flax fibre and its composites - A review. *Compos. Part B Eng.* **56**, 296–317.
17. Baghaei B, Skrifvars M, Rissanen M, Ramamoorthy SK. 2014. Mechanical and thermal characterization of compression moulded polylactic acid natural fiber composites reinforced with hemp and lyocell fibers. *J. Appl. Polym. Sci.* **131**, 1–10.
18. Muthuraj R, Misra M, Mohanty AK. 2015. Hydrolytic degradation of biodegradable polyesters under simulated environmental conditions. *J. Appl. Polym. Sci.* **132**, 1–13.
19. Baschek G, Hartwig G, Zahradnik F. 1999. Effect of water absorption in polymers at low and high temperatures. *Polymer.* **40**, 3433–3441.
20. Harris AM, Lee EC. 2013. Durability of polylactide-based polymer blends for injection-molded applications. *J. Appl. Polym. Sci.* **128**, 2136–2144.
21. Foulc MP, Bergeret A, Ferry L, Ienny P, Crespy A. 2005. Study of hygrothermal ageing of glass fibre reinforced PET composites. *Polym. Degrad. Stab.* **89**, 461–470.
22. Phua YJ, Chow WS, Mohd Ishak ZA. 2011. The hydrolytic effect of moisture and hygrothermal aging on poly(butylene succinate)/organo-montmorillonite nanocomposites. *Polym. Degrad. Stab.* **96**, 1194–1203.
23. Kanemura C, Nakashima S, Hotta A. 2012. Mechanical properties and chemical structures of biodegradable poly(butylene-succinate) for material reprocessing. *Polym. Degrad. Stab.* **97**, 972–980.

24. Qiu Z, Komura M, Ikehara T, Nishi T. 2003. DSC and TMDSC study of melting behaviour of poly(butylene succinate) and poly(ethylene succinate). *Polymer*. **44**, 7781–7785.



---

## **Capítulo 6:**

# **BIODEGRADACIÓN Y BIODETERIORO**

---



## Índice

<b>1.1.</b>	<b>Introducción.....</b>	<b>199</b>
<b>1.2.</b>	<b>Soil Burial Test .....</b>	<b>200</b>
<b>1.3.</b>	<b>Actividad Bacteriana.....</b>	<b>208</b>
1.3.1.	Estudio de microorganismos existentes en las fibras de lino.....	208
1.3.2.	Estudio de la degradación de los materiales por bacterias ( <i>Cellulomonas</i> )....	212
1.3.2.1.	Estudio del halo de inhibición .....	212
1.3.2.2.	Estudio de la adhesión de <i>Cellulomonas</i> .....	215
<b>1.4.</b>	<b>Conclusiones .....</b>	<b>224</b>
<b>1.5.</b>	<b>Bibliografía .....</b>	<b>225</b>





## Capítulo 6:

### BIODEGRADACIÓN Y BIODETERIORO

#### 1.1. INTRODUCCIÓN

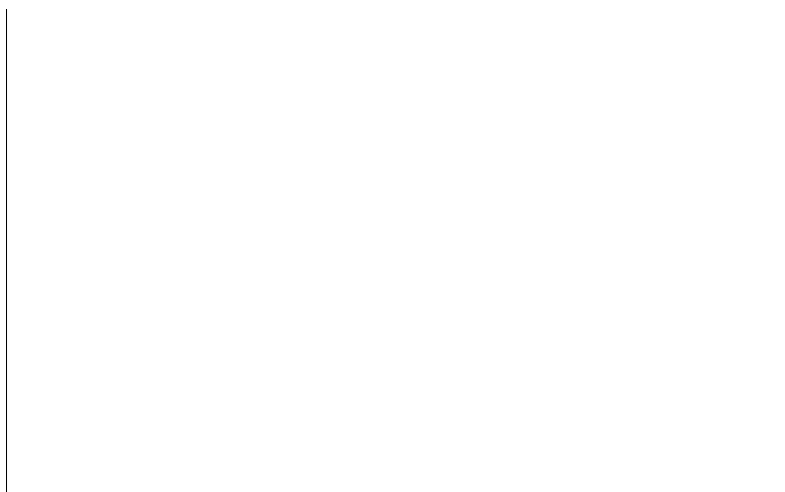
La biodegradación de los materiales es una característica positiva, desde un punto de vista medioambiental, siempre y cuando tenga lugar al final de la vida en servicio de los mismos. Si la biodegradación sucede durante la vida útil de los materiales, se traduce en el fallo en servicio de los mismos, lo cual no es deseable. En este capítulo se estudiará la influencia que tienen los tratamientos de plasma (LPP y APPT) y la disposición de las fibras (aleatoria y unidireccional) en el biodeterioro de los materiales compuestos de matriz biodegradable (PBS) y lino como refuerzo, mediante el ensayo “soil burial”. Se evaluará también si las fibras de lino tienen algún efecto en el deterioro de materiales compuestos de matriz no biodegradable (GPE).

Es necesario también analizar qué influencia tienen los tratamientos de plasma en la actividad bacteriana de las fibras de lino. Por un lado, cómo afectan a los microorganismos que ya de por sí están presentes en las fibras y que por lo tanto son anteriores al tratamiento, y por otro, como afecta la limpieza y deshidratación superficial provocada por estos tratamientos, al ataque de bacterias externas, posteriores, por tanto, al tratamiento.

## 1.2. SOIL BURIAL TEST

El carácter biodegradable de los materiales compuestos de PBS se evaluó principalmente por la pérdida de peso de las muestras que fueron enterradas en macetas con tierra, la cual se mantuvo húmeda durante todo el tiempo que duró el ensayo, 150 días [1,2]. El procedimiento del soil burial test se realizó de acuerdo a la norma ASTM 5988-96 [3].

En la Figura 6.1 se observa que el PBS tarda más en degradarse que los materiales compuestos, por lo que la adición del lino acelera el proceso de biodegradación. Al cabo de 150 días aún podían encontrarse entre la tierra restos de las probetas de PBS, mientras que los composites al cabo de 90 días habían desaparecido o se encontraban mezclados con la tierra en trozos pequeños, por lo que la última medida que se pudo realizar es la de 60 días.



**Figura 6.1: Pérdida de peso del PBS y de sus materiales compuestos durante el soil burial test**

No obstante, el deterioro del PBS, se hace patente ya visualmente al cabo del primer mes de ensayo. Su evolución se muestra en la Figura 6.2.

El oscurecimiento que se observa se debe a que la limpieza de las probetas cuando son desenterradas es cada vez más difícil. Por un lado porque el material está debilitado y por otro porque al haber carencias de material en algunas zonas la tierra penetra y no se puede eliminar.

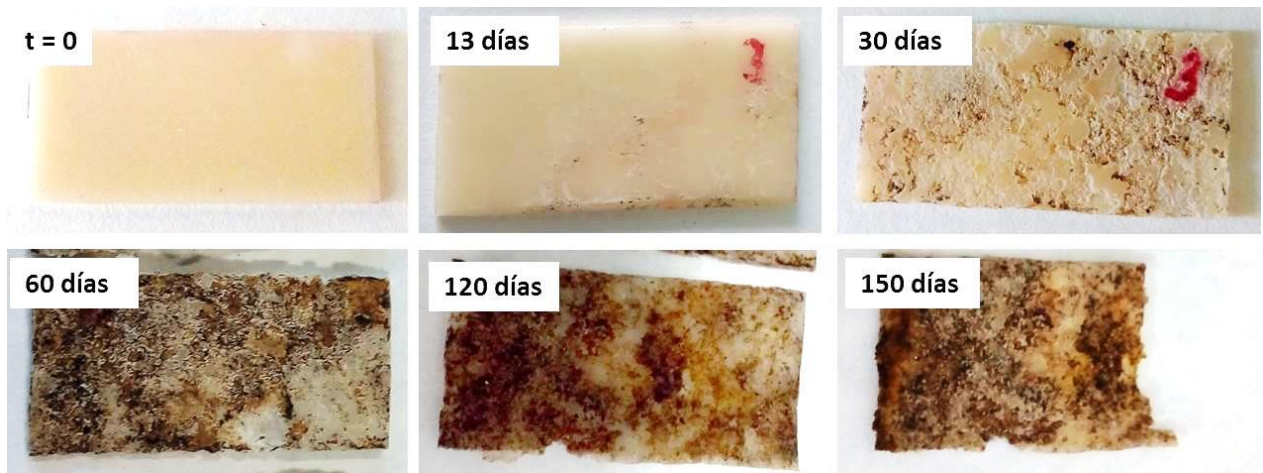


Figura 6.2: Fotografías del PBS enterrado durante los tiempos indicados

Las micrografías obtenidas en el SEM muestran como a medida que avanza el tiempo del ensayo, el PBS se deteriora y comienzan a aparecer zonas carentes de material hasta su total deterioro, Figura 6.3.

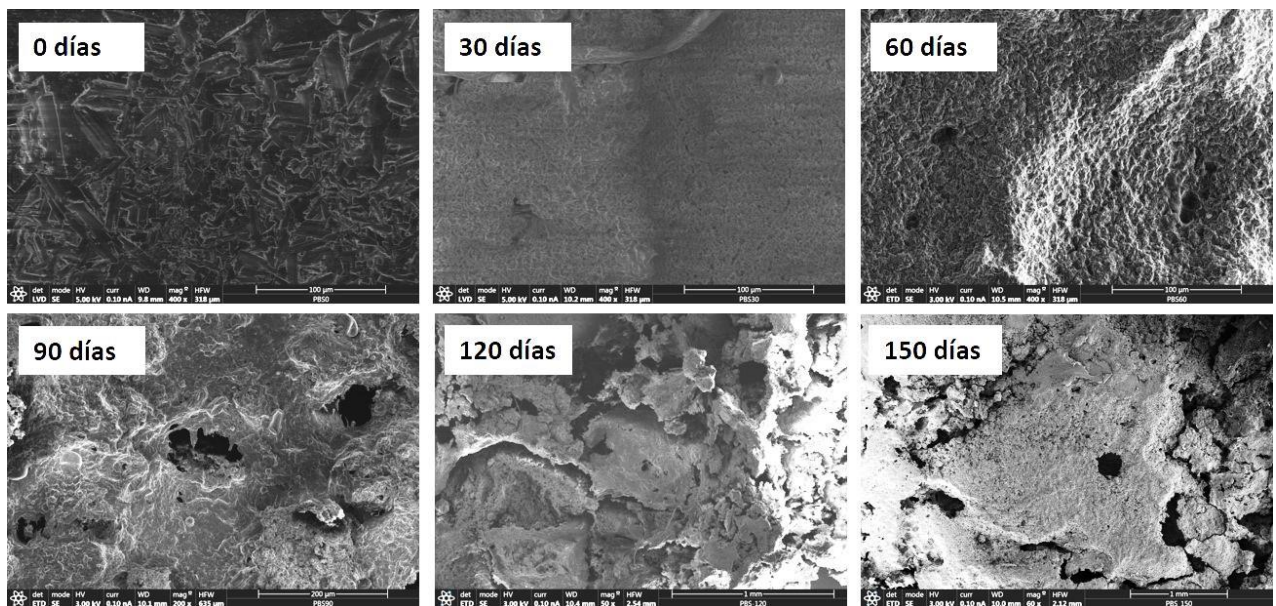


Figura 6.3: Micrografías del PBS enterrado durante los tiempos indicados

Durante los primeros 13 días el PBS no sufre grandes variaciones de peso, sin embargo, los materiales compuestos han perdido ya en torno a un 10% de su peso. El proceso es más acelerado cuando se trata de los composites reforzados con tejido unidireccional que con la fibra corta de lino. Si la presencia de las fibras acelera el proceso de biodegradación [2], tiene sentido que en aquellos materiales en los que la matriz tiene una mayor superficie de contacto con las

fibras, el proceso de deterioro sea aún más rápido. Si bien todos los materiales compuestos se pudieron evaluar a los 60 días de ensayo, la pérdida de peso entre materiales compuestos de tejido unidireccional y de fibras cortas difería mucho entre sí. EL PBS, a partir de los 60 días, pierde peso de una manera más lenta, de manera que la pérdida obtenida a los 60 días es prácticamente igual que al cabo de 150 días. En la Tabla 6.1 se pueden observar los máximos valores de pérdida de peso para cada material. Los materiales compuestos han perdido más peso al cabo de 60 días que el PBS transcurridos 150 días, que ha sufrido un descenso de peso de en torno a un 47%, lo que está en línea con estudios anteriores [4,5].

**Tabla 6.1: Máxima pérdida de peso alcanzada por cada material**

t(días)	Pérdida de peso (%)				
	PBS	PBS-FC-ST	PBS-FC-LPP	PBS-FL-ST	PBS-FL-APPT
<b>60</b>	41.24±4.19	54.93±5.33	60.46±1.38	84.03±4.90	68.56±4.74
<b>150</b>	47.09±1.64				

A la vista de la Tabla 6.1 también se hace patente la diferencia existente entre los materiales compuestos de fibra larga unidireccional y fibras cortas.

El efecto de los tratamientos de plasma también tiene su influencia. Las fibras cortas de lino se trataron con LPP y el tejido unidireccional con APPT tal y como se realizó en los capítulos 4 y 5, respectivamente. En los materiales reforzados con fibra corta la influencia del tratamiento no es significativa. Sin embargo, en los materiales con tejido unidireccional, que son los que antes se biodegradan, la diferencia entre los materiales tratados y sin tratar es evidente. Dado que el deterioro de los materiales es consecuencia de la humedad a la que están sometidos durante el enterramiento, una menor absorción de la misma se traduciría en un deterioro más lento. De nuevo se comprueba que la buena adhesión entre la matriz de PBS y el tejido unidireccional evita que el agua penetre y que la pérdida de peso de estos materiales sea más lenta.

En la Figura 6.4 se observa el proceso de degradación de los materiales compuestos de PBS y fibra corta sin tratar. A los sesenta días, la pérdida del 55% de peso se nota principalmente en el espesor de la muestra.



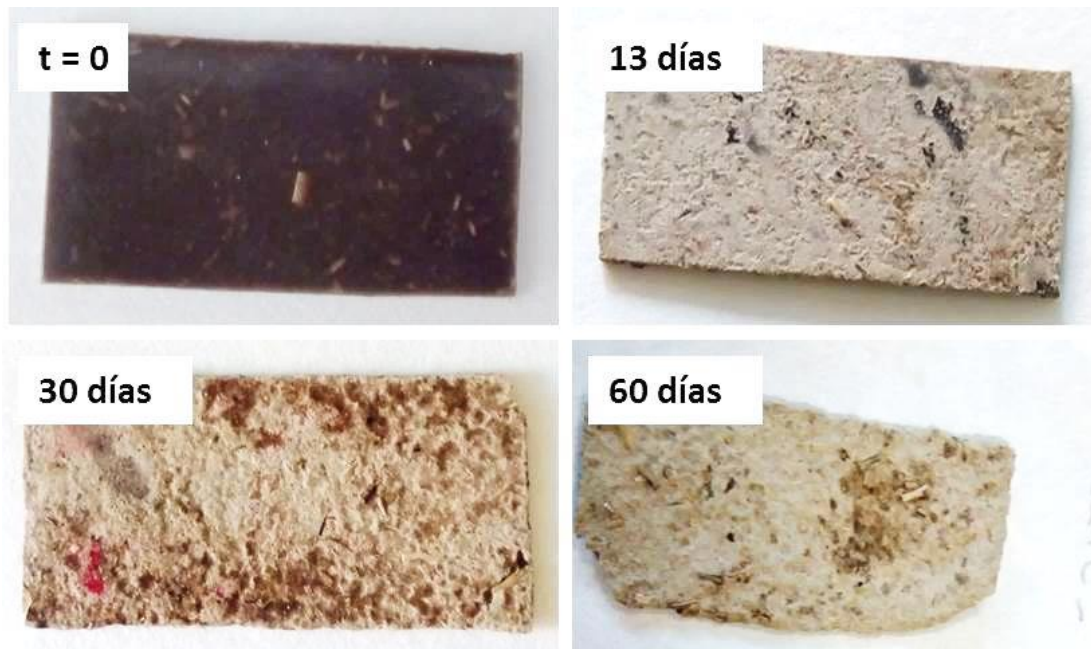


Figura 6.4: Fotografías del PBS reforzado con fibra corta de lino sin tratar durante el soil burial test

En las micrografías de SEM de estos materiales, Figura 6.5, se observa como antes del enterramiento lo que se ve es la superficie del PBS, sin embargo a medida que aumenta el tiempo de ensayo el material se degrada, se pierde PBS en la superficie y se ven perfectamente las fibras.

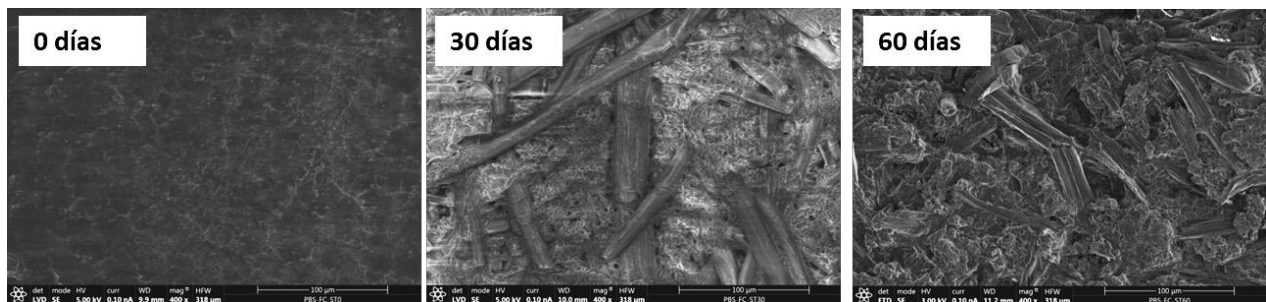


Figura 6.5: Micrografías del PBS reforzado con fibra corta de lino sin tratar durante el soil burial test

En el caso de los materiales tratados con LPP, las imágenes son muy similares. Visualmente el deterioro se manifiesta por reducción del espesor, cambio en el color y tierra adherida en la superficie, tal y como se muestra en la Figura 6.6.

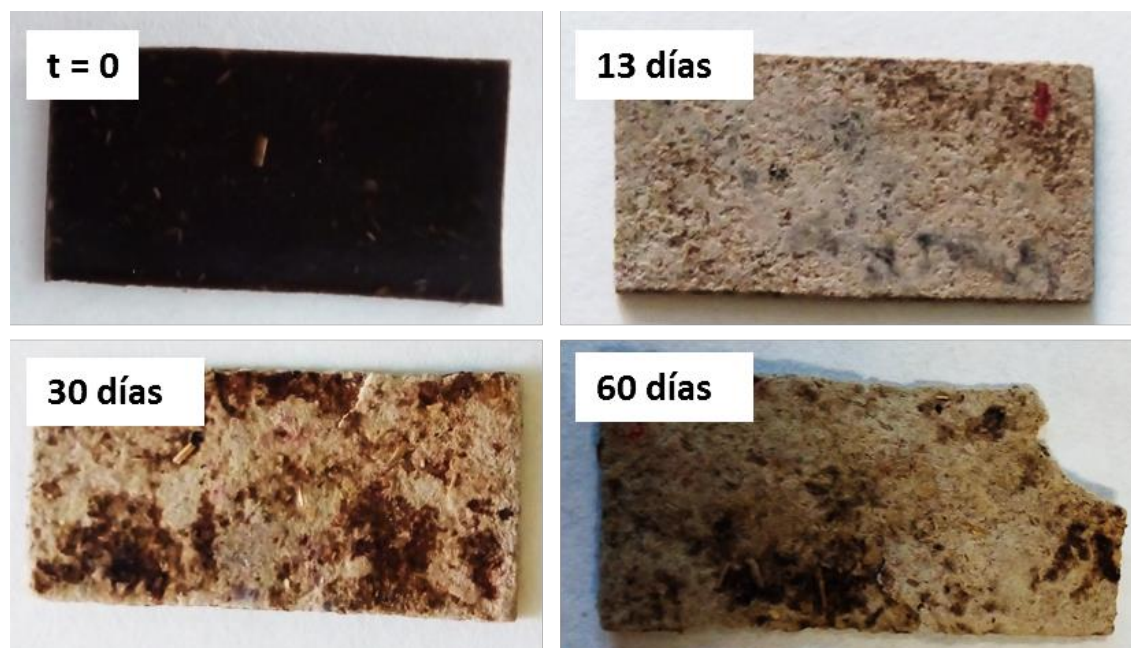


Figura 6.6: Fotografías del PBS reforzado con fibra corta de lino tratado con LPP durante el soil burial test

Las micrografías de la Figura 6.7 muestran de nuevo la pérdida del PBS que deja al descubierto las fibras al cabo de treinta días. En este caso, al estar las fibras tratadas con LPP, se observa una mejor adhesión con la matriz de PBS.

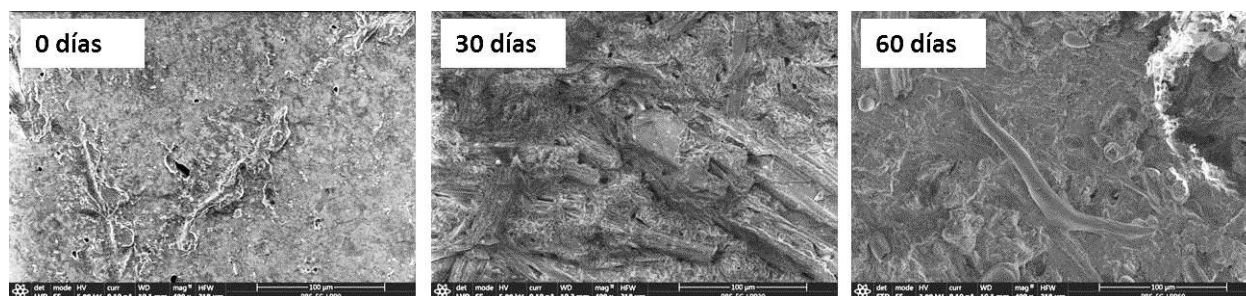
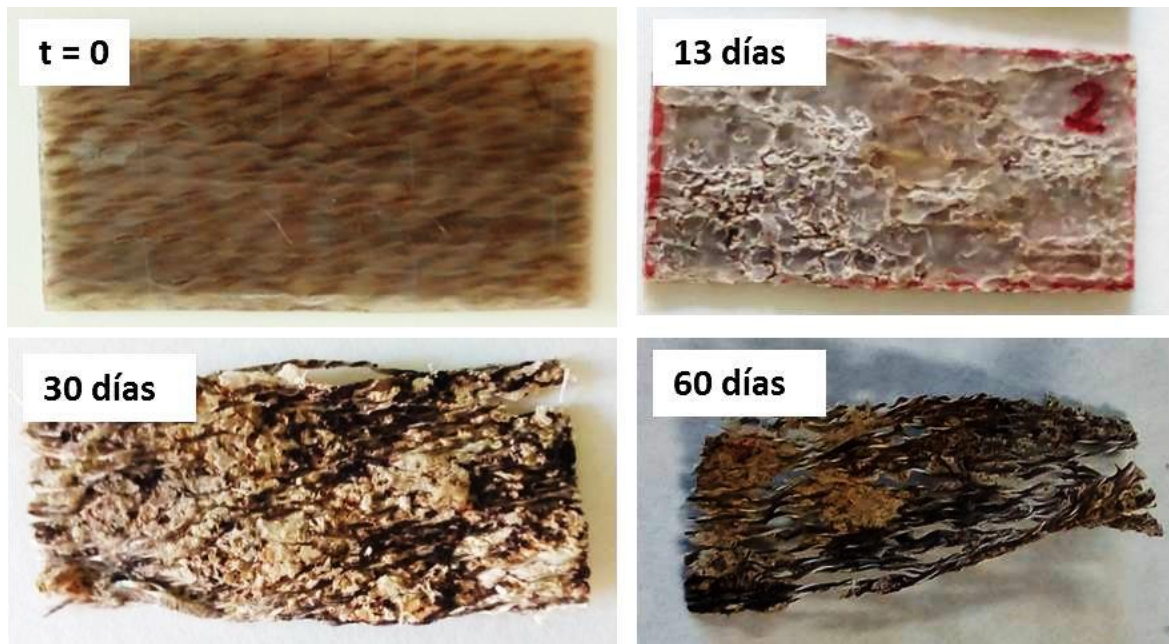


Figura 6.7: Micrografías del PBS reforzado con fibra corta de lino tratado con LPP durante el soil burial test

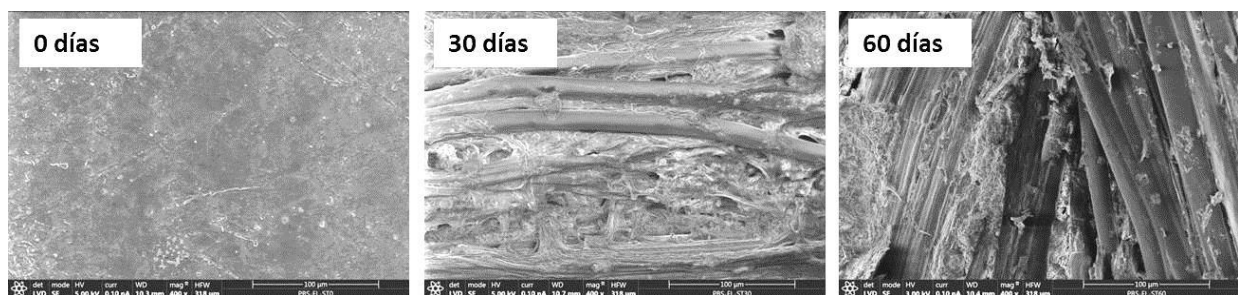
Los materiales reforzados con tejido unidireccional, como ya se ha comentado, son los más perjudicados y al cabo de sesenta días han perdido en torno a un 85% de su peso. En la Figura 6.8 se observa que prácticamente lo único que queda de la muestra inicial es el tejido de lino, totalmente deteriorado.





**Figura 6.8:** Fotografías del PBS reforzado con tejido unidireccional de lino sin tratar durante el soil burial test

Las diferencias existentes entre los materiales compuestos de tejido unidireccional de lino sin tratar antes y después del ensayo se pueden ver con total claridad a través de las micrografías de SEM de la Figura 6.9. La micrografía correspondiente a 0 días es similar a las de los materiales reforzados con fibras cortas, pues solo se ve la superficie del PBS. Pero a medida que avanza el tiempo de ensayo, la matriz desaparece y se hacen visibles las fibras de lino del tejido orientado.



**Figura 6.9:** Micrografías del PBS reforzado con tejido de lino unidireccional sin tratar durante el soil burial test

Por último, los materiales reforzados con fibras largas de lino tratadas con APPT, presentaron menor pérdida de peso que sus homólogos sin tratar, en torno a un 70%. Esta diferencia, es evidente observando la Figura 6.10. A los 60 días se observa que queda más PBS entre las fibras de lino que en el caso anterior, probablemente debido a una mejor adhesión del polímero con el tejido a causa del tratamiento de plasma.

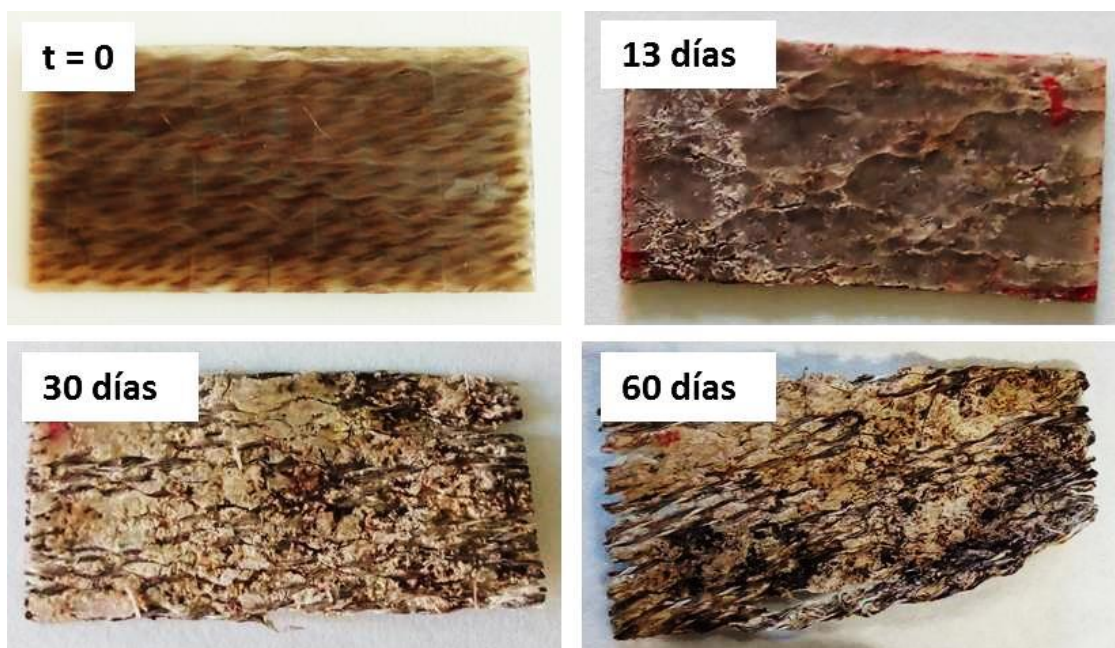


Figura 6.10: Fotografías del PBS reforzado con tejido unidireccional de lino tratado con APPT durante el soil burial test

Las micrografías de la Figura 6.11 muestran claramente el PBS que aún está presente tanto a 30 como a 60 días y una mejora en la adhesión con respecto a los materiales reforzados con tejido sin tratar que se ven en la Figura 6.9.



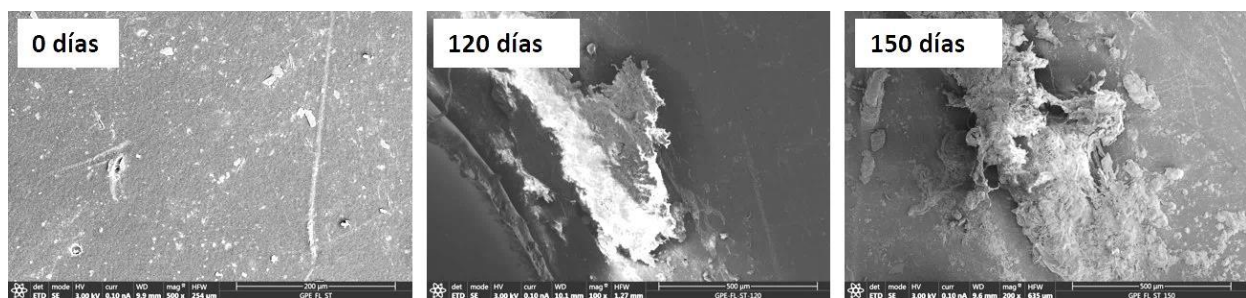
Figura 6.11: Micrografías del PBS reforzado con tejido de lino unidireccional tratado con APPT durante el soil burial test

Tanto el GPE como sus materiales compuestos de fibra corta y tejido unidireccional de lino, tratados y sin tratar, fueron sometidos al mismo ensayo durante el mismo periodo de tiempo que los materiales de PBS. El GPE no es un material biodegradable, por lo tanto no se esperaba variación alguna en su peso. Como ya se ha visto en los capítulos anteriores, a pesar de la resistencia frente a la humedad del polietileno, sus materiales compuestos sí absorben cierta humedad, sobre todo debida a las fibras naturales, por lo que su peso podría aumentar. No obstante las muestras desenterradas eran secadas en una estufa de vacío para que esos ligeros

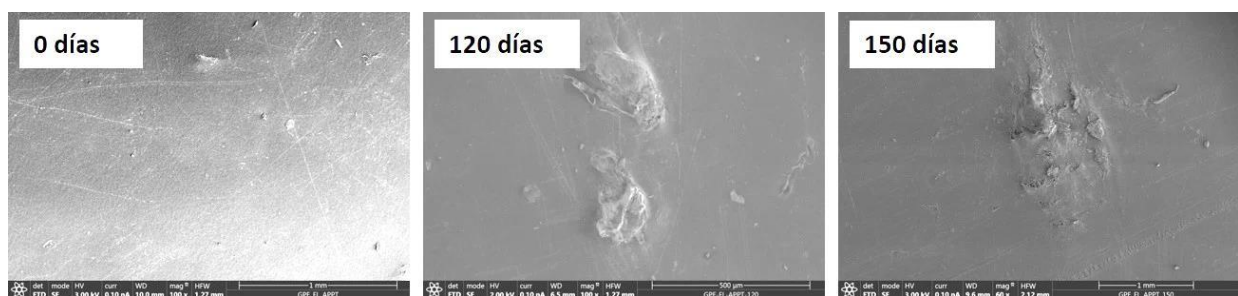


aumentos de peso debidos a la humedad absorbida no se tuvieran en cuenta y sólo se considerase la variación por pérdida de material.

Los materiales compuestos de fibra corta y el GPE sin reforzar, no sufrieron cambios dimensionales ni de peso transcurridos los 150 días. Pero los materiales de fibra larga si sufrieron una pequeña modificación. Aquellos cuyas fibras fueron tratadas con APPT sufrieron una pérdida de material de entorno al 4% y los que no fueron tratados perdieron un 6% de peso, al cabo de los 150 días. No son valores significativos pero demuestran de nuevo que el tejido tiene mayor influencia en degradación que las fibras cortas y que el tratamiento de plasma retrasa el proceso. Esta pérdida no era apreciable a simple vista, pero a través de las micrografías de SEM se observó como en determinadas zonas las fibras de lino aparecían superficialmente sin estar recubiertas por GPE, como se muestra en las Figura 6.12 y Figura 6.13 para el tejido de lino sin tratar y tratado con APP, respectivamente. Estas últimas aparecen más recubiertas por el GPE que las que no fueron tratadas, por lo que se observa cierta influencia positiva del tratamiento APPT.



**Figura 6.12: Micrografías del GPE reforzado con tejido de lino unidireccional sin tratar durante el soil burial test**

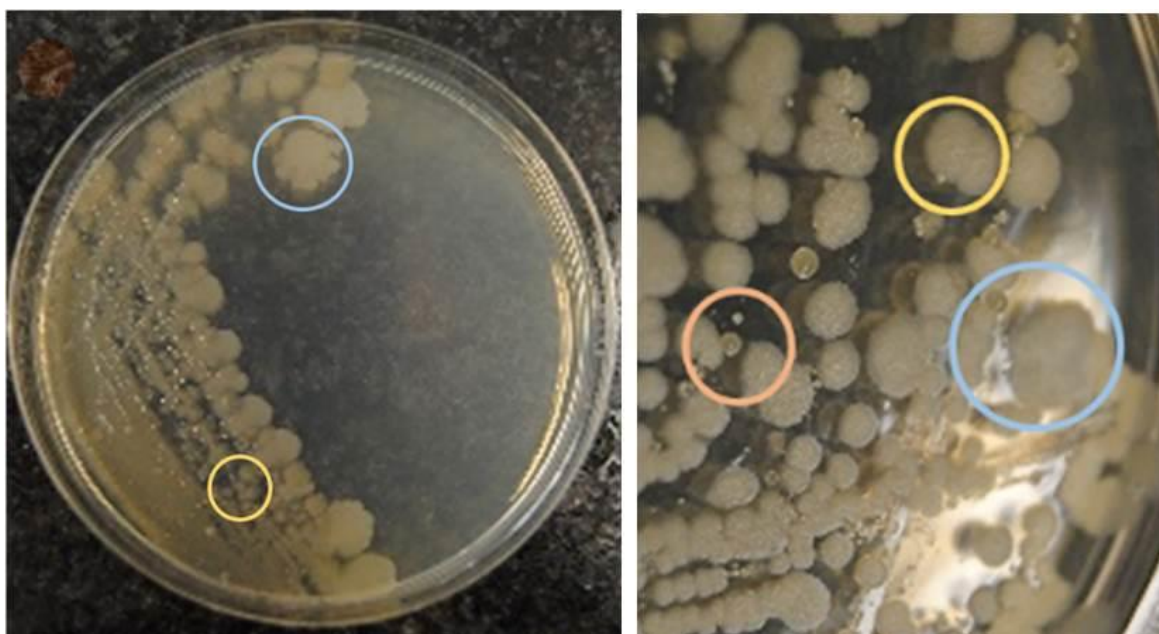


**Figura 6.13: Micrografías del GPE reforzado con tejido de lino unidireccional APPT durante el soil burial test**

### 1.3. ACTIVIDAD BACTERIANA

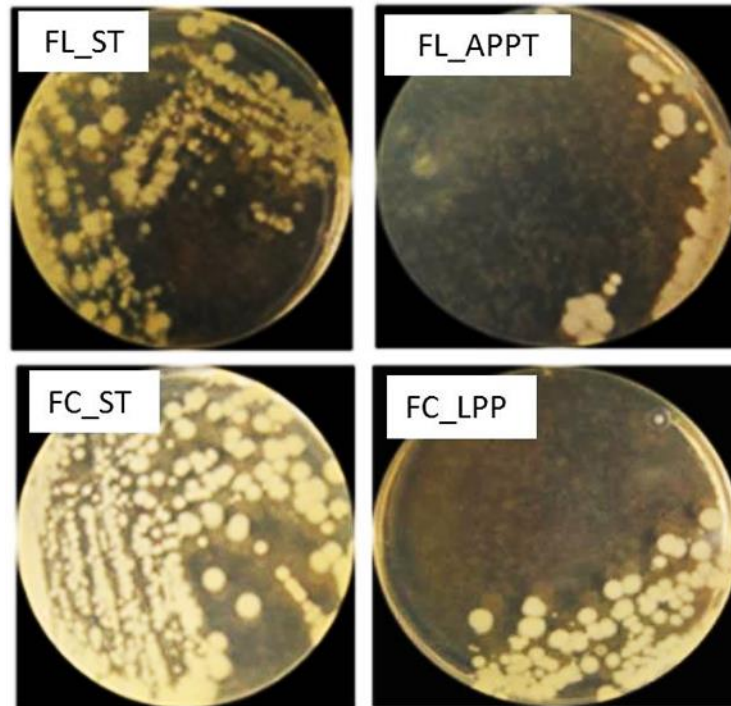
#### 1.3.1. ESTUDIO DE MICROORGANISMOS EXISTENTES EN LAS FIBRAS DE LINO

La existencia de microorganismos propios de las fibras de lino se confirmó tras observar el crecimiento de las colonias microbianas en las placas de agar (según procedimiento descrito en el epígrafe 3.4.3.2.). Se pudo observar también diferencias en tamaño, volumen, forma y densidad de las colonias, lo que sugiere la presencia de una combinación de organismos diferentes (bacterias, hongos, etc.) en las fibras de lino que serán usadas como refuerzo de materiales compuestos, por lo que se confirma que son susceptibles de sufrir biodeterioro. En la Figura 6.14 se muestran las diferentes morfologías de colonias.



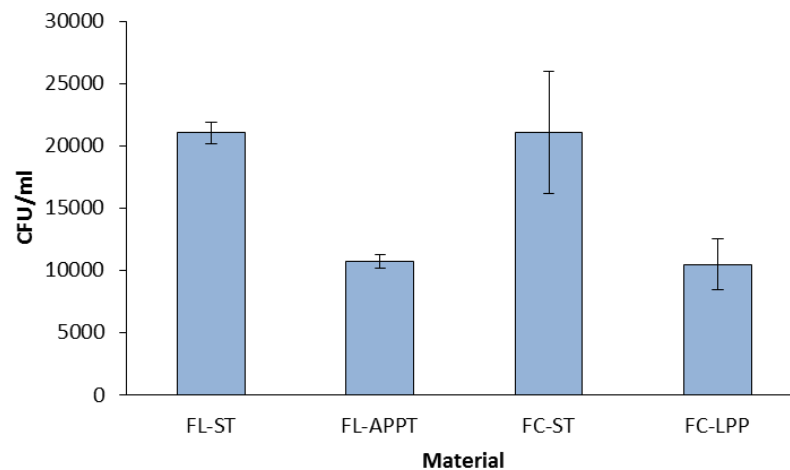
**Figura 6.14: Diferentes morfologías en las colonias formadoras encontradas en las fibras de lino**

En cuanto a las diferencias encontradas entre unas muestras y otras cabe destacar el efecto de los tratamientos de plasma, tanto del tratamiento APPT en el tejido unidireccional, como del LPP en las fibras cortas. En ambos casos, se observa, en la Figura 6.15, que tras el tratamiento de plasma el número de colonias se reduce drásticamente.



**Figura 6.15:** Variación cualitativa del número de colonias formadoras en función del tipo de fibras y del tratamiento de plasma

Mediante un programa de análisis de imagen se realizó el conteo de colonias formadoras [6], y se verificó que el número de éstas se reducía a la mitad tras los tratamientos de plasma.



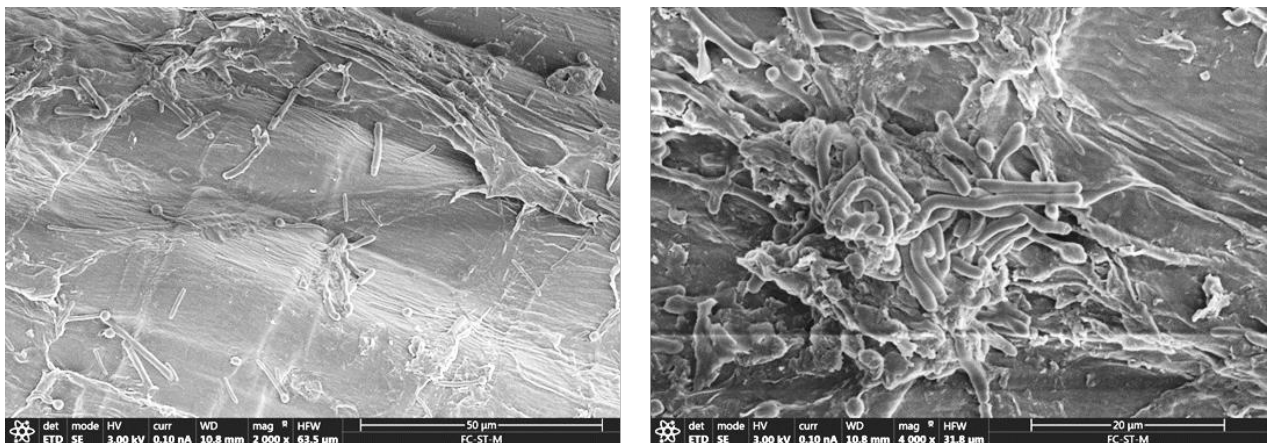
**Figura 6.16:** Variación del número de colonias formadoras en función del tipo de fibra y tratamiento de plasma

En la Figura 6.16, se observan los resultados y se confirma la eficiencia de los procesos de plasma, provocando la limpieza de las fibras y eliminando parte de los microorganismos pre-existentes. Donde no se observó prácticamente variación fue en el porcentaje de materia

biológica tanto inicial como después de los tratamientos de plasma, entre las fibras cortas y el tejido de lino.

Por tanto, dadas las características biológicas de las fibras naturales, cabe esperar que, cuando actúen como refuerzo de materiales compuestos, dependiendo del método de fabricación de los mismos y bajo determinadas condiciones de temperatura y humedad, puedan sufrir biodeterioro. Sin embargo la efectiva limpieza y eliminación de una cierta cantidad de microorganismos mediante los tratamientos de plasma de las fibras, podrá reducir este deterioro y prolongar la vida del material compuesto.

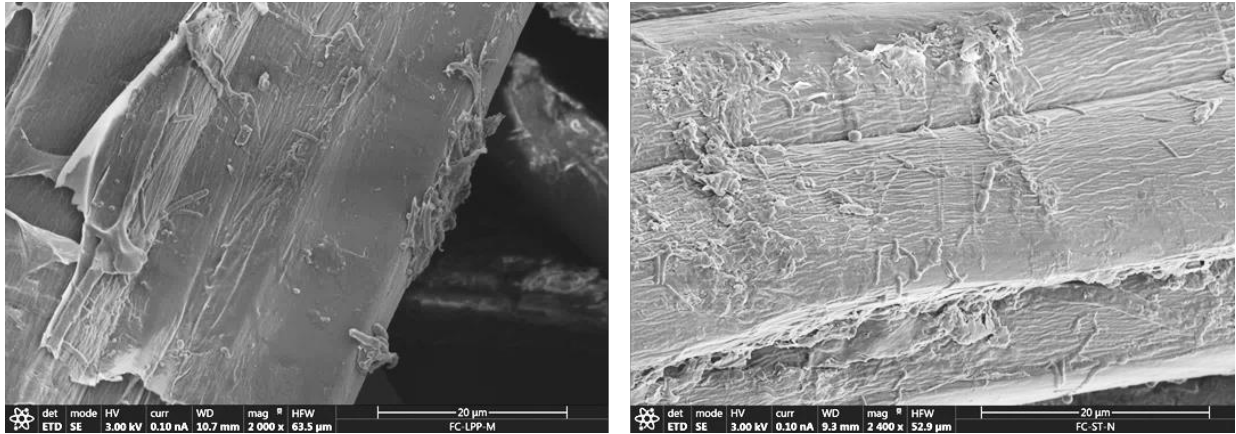
Las muestras objeto de estudio fueron también analizadas mediante SEM y se comprobó lo ya comentado pero con una mayor diferencia entre las fibras cortas y el tejido.



**Figura 6.17: Micrografías de las fibras cortas de lino sin tratamiento**

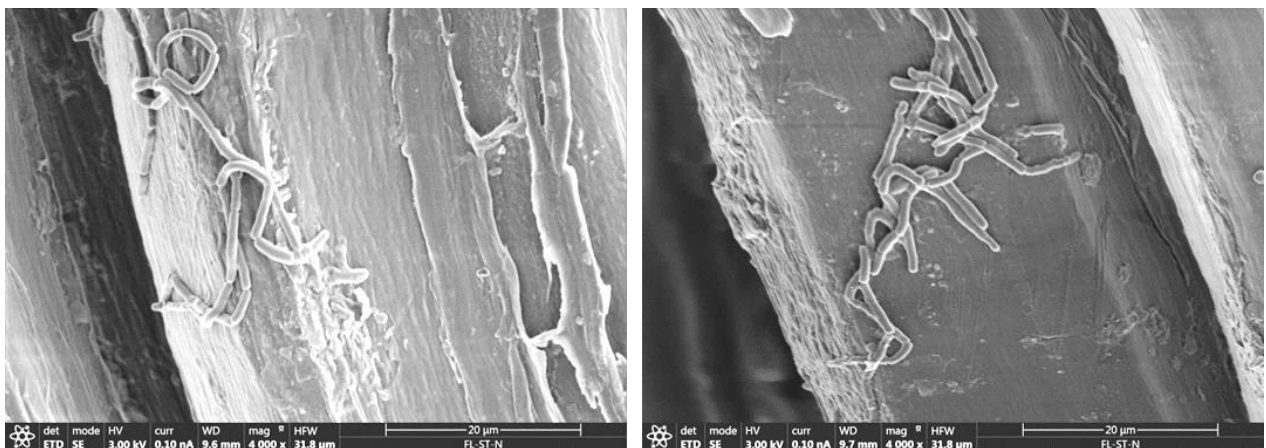
En la Figura 6.17 se observan dos micrografías correspondientes a las fibras cortas de lino antes del tratamiento de plasma y se comprueba la presencia de microorganismos inherentes a las fibras. Tras el tratamiento LPP, las fibras quedan más limpias y es más difícil encontrar zonas con microorganismos, sin embargo, tal y como se comprobó mediante contaje por imagen, no todos son eliminados y se pueden observar aunque de manera más dispersa, Figura 6.18.





**Figura 6.18: Micrografías de las fibras cortas de lino tras el tratamiento LPP**

El análisis mediante SEM del tejido unidireccional sí presenta leves diferencias con respecto a las fibras cortas pareciendo haber menos microorganismos en el tejido que en las fibras cortas. Sin embargo, la presencia de microorganismos se hace patente y muestra de ello es la Figura 6.19, donde se muestran pequeñas colonias de microorganismos.



**Figura 6.19: Micrografías del tejido unidireccional de lino sin tratamiento**

Tras el tratamiento APPT, las fibras quedan prácticamente limpias como se observa en la micrografía de la izquierda de la Figura 6.20, aunque de nuevo se pueden observar algunos microorganismos como en la micrografía de la derecha, aunque no son encontradas colonias de una manera generalizada.

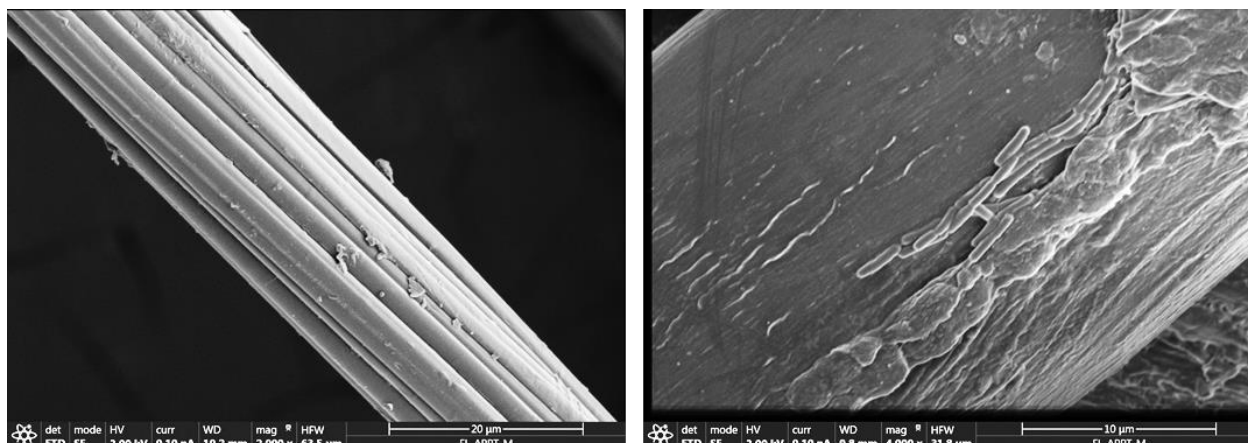


Figura 6.20: Micrografías del tejido unidireccional de lino tras el tratamiento APPT

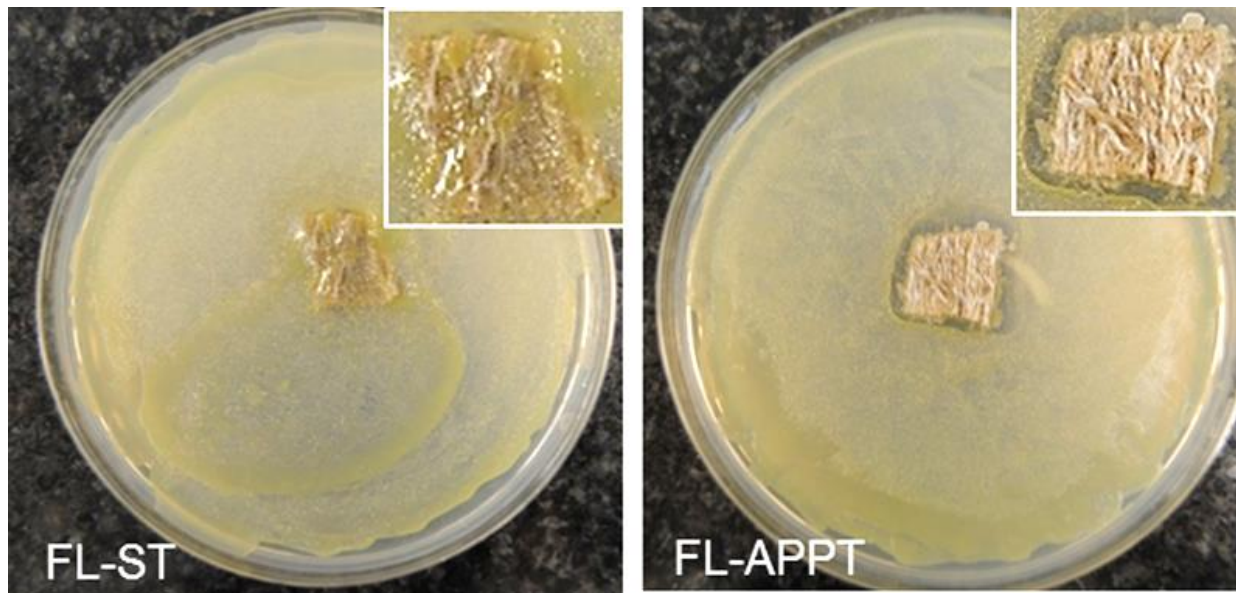
### 1.3.2. ESTUDIO DE LA DEGRADACIÓN DE LOS MATERIALES POR BACTERIAS (*CELLULOMONAS*)

Durante este experimento tanto las fibras de lino, como los materiales compuestos de PBS se expusieron al ataque de las bacterias *Cellulomonas*. De esta manera se analizó el efecto del tipo de fibra, de los tratamientos de plasma y de la presencia de la matriz en el deterioro de los materiales por acción de estas bacterias.

#### 1.3.2.1. Estudio del halo de inhibición

Tras la colocación de una muestra de cada material en las placas de agar sembradas en césped con la disolución bacteriana, se evaluó la presencia de un halo de inhibición que pudiera estar provocado por los tratamientos de plasma o por la presencia del polímero PBS.

En ninguno de los casos se observó la formación clara de un halo de inhibición, ni en las fibras aisladas, tratadas y sin tratar, tal y como se muestra en la Figura 6.21, ni en los materiales compuestos, mostrados en las Figura 6.22 y Figura 6.23, para los materiales compuestos reforzados con fibras cortas y con tejido unidireccional, respectivamente.



**Figura 6.21:** Estudio del halo de inhibición en el crecimiento de *Cellulomonas* del tejido unidireccional de lino sin tratar y con APPT

En el caso de los materiales compuestos, es lógico no encontrar diferencias debidas al tratamiento, puesto que éste está realizado sobre las fibras que ya están embebidas en la matriz de PBS y por lo tanto, las bacterias sólo tendrían acceso a las fibras a través del polímero. Sin embargo, los laterales de las muestras colocadas en las placas de agar, no están tan recubiertos de polímero, principalmente en el caso de los composites de fibra larga debido a su proceso de fabricación (ver epígrafe 3.4.2) y podrían quedar fibras de lino expuestas debido al corte, en ambos materiales, que las bacterias podrían atacar preferentemente. Por lo tanto, en vez de observar un halo de inhibición, se puede apreciar una concentración de colonias de *Cellulomonas* en el contorno de las muestras colocadas en las placas de agar. En el material que más se aprecia este efecto es en el composite de fibras cortas tratado con LPP.



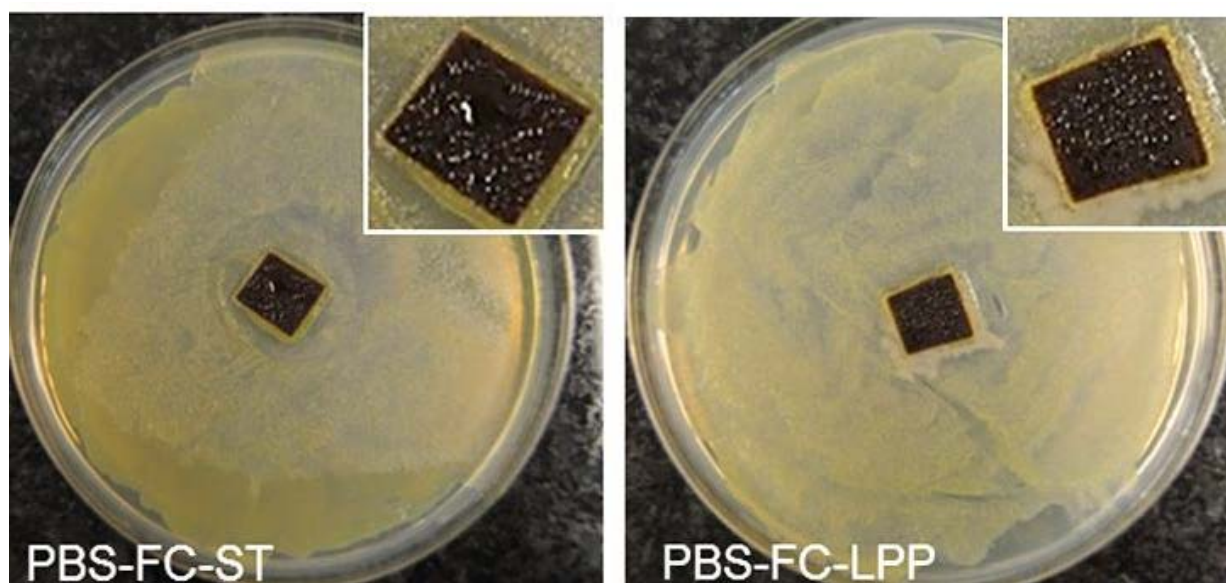


Figura 6.22: Estudio del halo de inhibición en el crecimiento de *Cellulomonas* de los composites de PBS y fibras cortas de lino sin tratar y con LPP

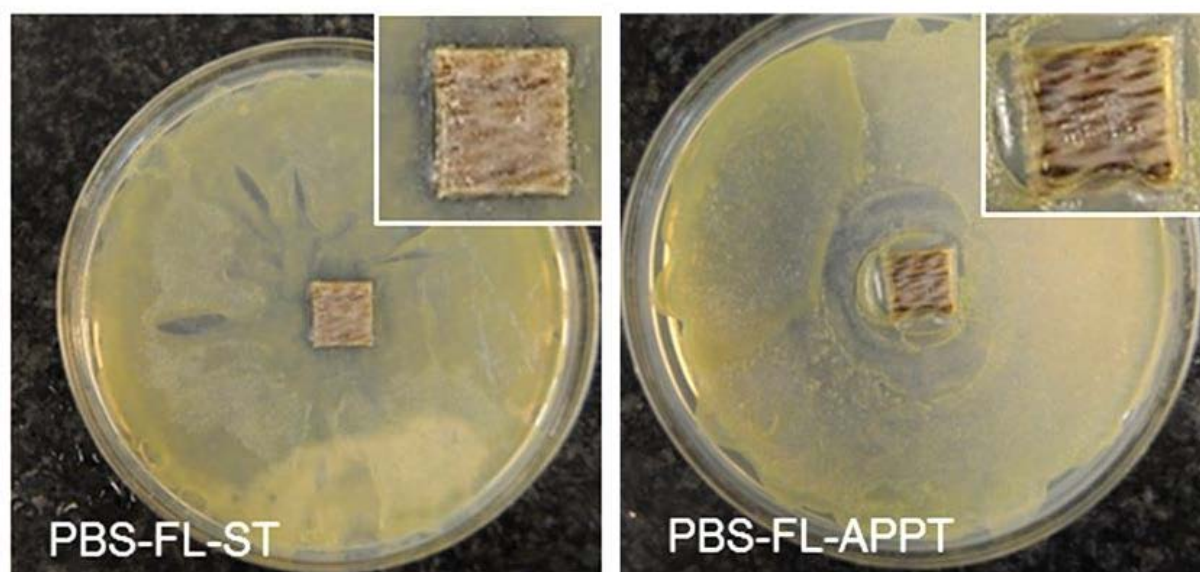


Figura 6.23: Estudio del halo de inhibición en el crecimiento de *Cellulomonas* de los composites de PBS y tejido unidireccional de lino sin tratar y con APPT

Con los resultados anteriores se puede concluir que los tratamientos de plasma presentan cierta actividad biocida sobre los microorganismos propios del material, mediante la acción del flujo de plasma y especies reactivas de oxígeno (ROS) provocando lisis de las células, pero no sobre las *Cellulomonas*, posteriores al tratamiento.



### 1.3.2.2. Estudio de la adhesión de *Cellulomonas*

Para el estudio del crecimiento y la adhesión bacteriana sobre los materiales de estudio, las muestras se colocaron en placas de agar sobre la disolución bacteriana para obtener el número de colonias formadoras (CFU) y en placas de cultivo para ser analizadas mediante SEM y evaluar la adhesión de las bacterias y posible formación de biofilm (ver epígrafe 3.4.3.2.).

En primer lugar, a la vista de la Figura 6.24, se aprecia la formación de tres tipos de colonias diferentes que se corresponderían con hongos (1) y bacterias (3), propias de las fibras naturales y (2) con las *Cellulomonas*.

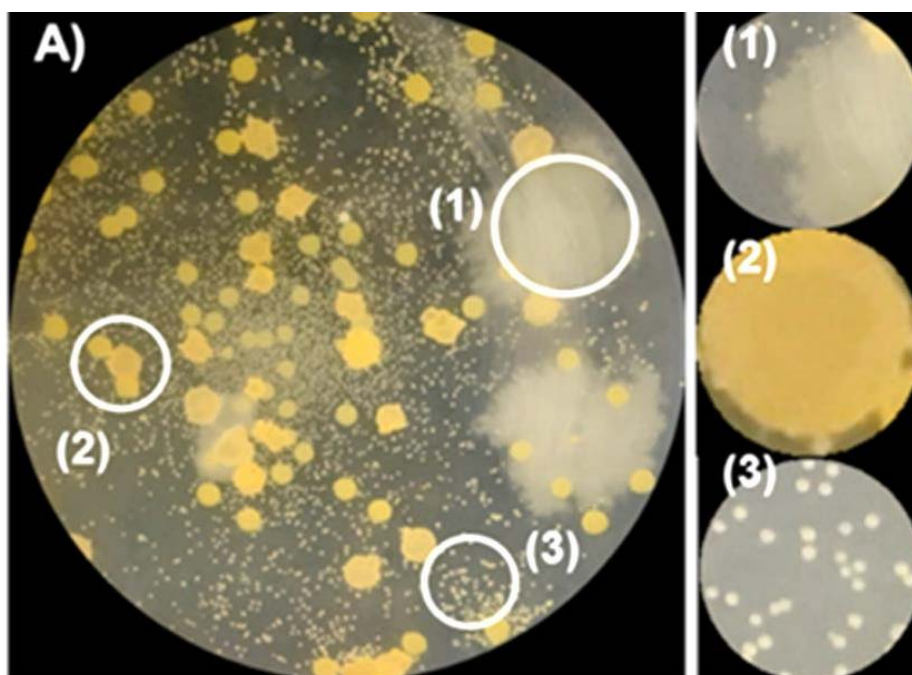


Figura 6.24: Análisis visual de las colonias crecidas sobre agar en co-cultivo con *Cellulomonas*

El caso que nos ocupa es el contejo de *Cellulomonas*, pues las especies existentes ya se analizaron en el experimento anterior (epígrafe 1.3.1.).

En la Figura 6.25 se muestra el contejo obtenido de cada muestra cuando están expuestas a la solución bacteriana de *Cellulomonas*. Analizando en primer lugar el comportamiento de las fibras aisladas, cabe destacar que el efecto de los tratamientos de plasma no inhibe la adhesión de las bacterias, sino que, por el contrario, parece que hay más. Este hecho se hace más notable en las fibras cortas que en el tejido unidireccional que parece no haber una variación significativa. La variación entre fibras tratadas y sin tratar, mostrada en la Figura 6.25, podría ser debida al

propio tratamiento de imagen para el conteaje, por lo que el SEM proporcionará información relevante para aceptar esta hipótesis.

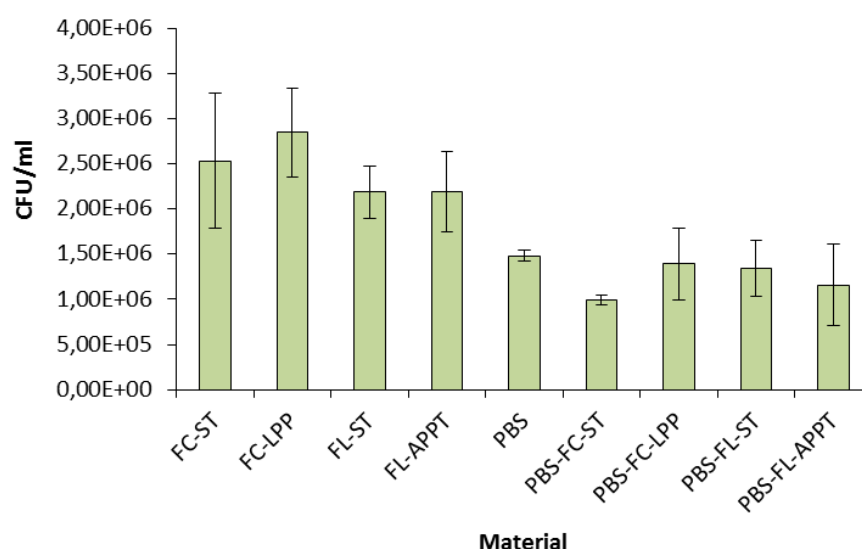


Figura 6.25: Contaje de *Cellulomonas* en función del tipo de material

Si se analiza ahora el comportamiento de los materiales compuestos, se observa como conclusión más destacable, que la presencia de *Cellulomonas* es menor en todos los composites que en las fibras aisladas. Esto era de esperar ya que, debido a su química y morfología, el PBS actúa como barrera y dificulta el acceso de las bacterias hacia las fibras, quedándose en la superficie. Por este motivo, al evaluar la adhesión de las bacterias sobre el polímero de PBS, se observó una adhesión similar a la de los composites. El efecto de los tratamientos de plasma en los materiales compuestos no es concluyente debido a que está realizado sobre las fibras embebidas en la matriz y el conteaje se realizó sobre la superficie del composite, donde únicamente hay PBS.

El análisis mediante SEM complementa los datos obtenidos mediante conteaje, pudiendo evaluar la formación de biofilms. Además, permite evaluar la sección transversal de los composites, lugar donde las fibras están más expuestas y donde es posible hacer una aproximación sobre la influencia de los tratamientos de plasma.

En la Figura 6.26 se observan las micrografías correspondientes a las fibras cortas de lino sin tratar expuestas a la disolución bacteriana. Se aprecian zonas prácticamente limpias con bacterias aisladas como en el caso de la micrografía a) y otras zonas con colonias mucho más pobladas como en las micrografías b) o d).

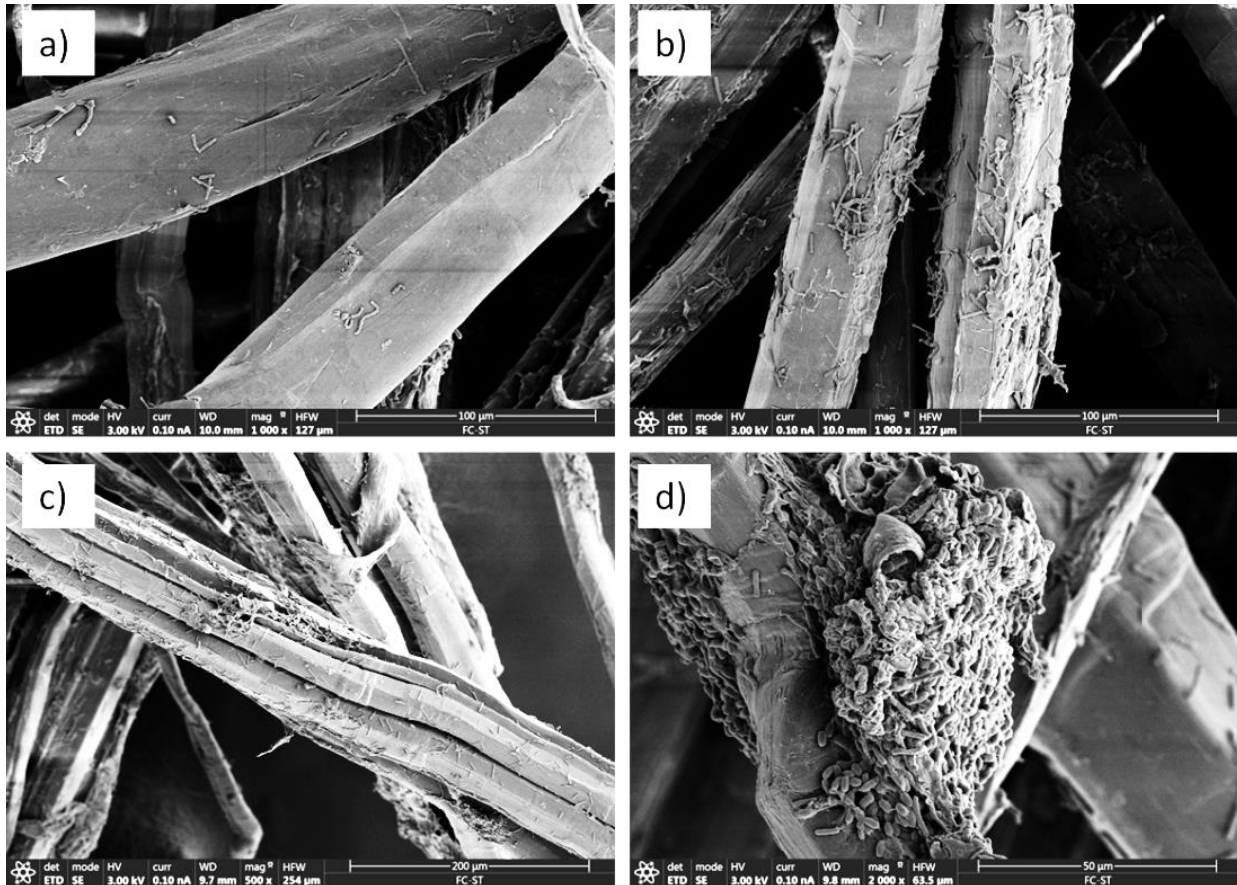
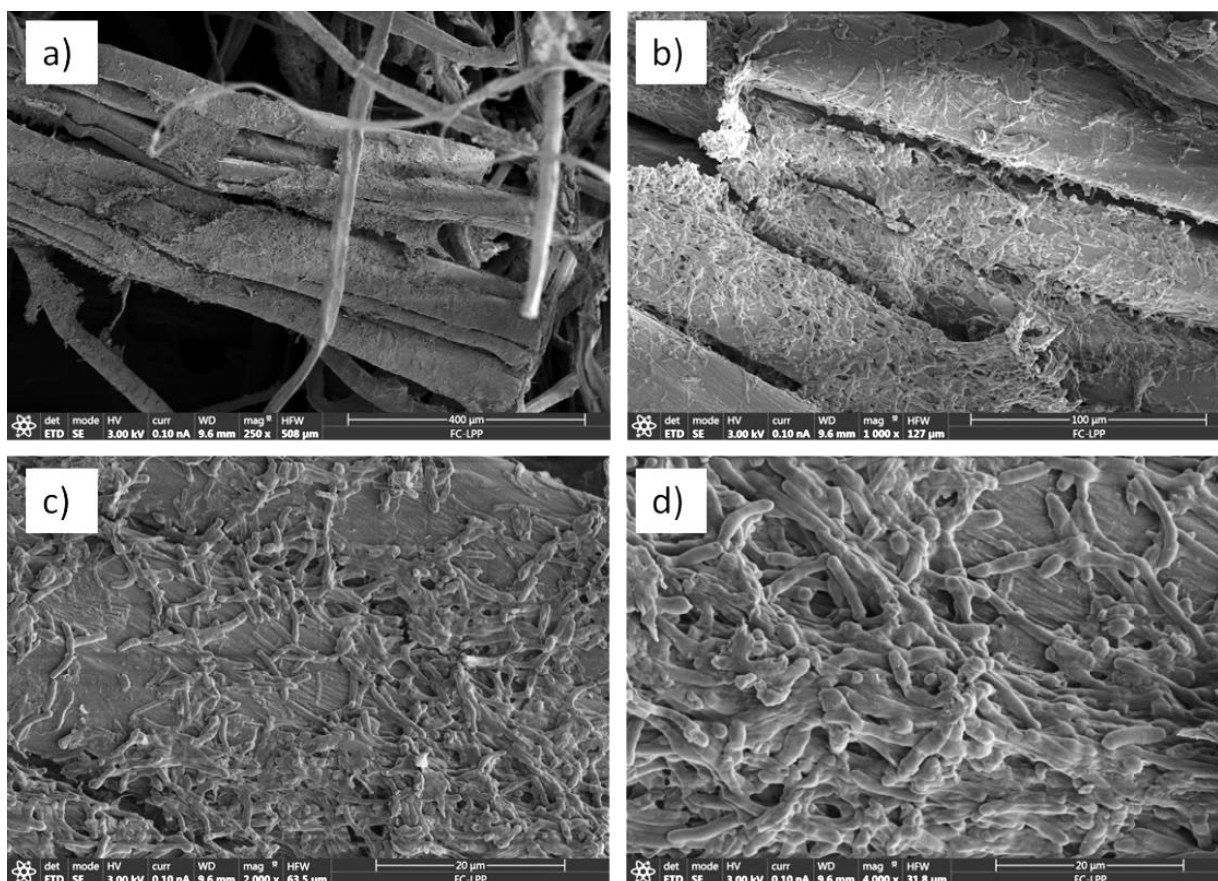


Figura 6.26: Micrografías de fibra corta de lino sin tratar expuesta a *Cellulomonas*

Al analizar las micrografías de las mismas fibras, tratadas con LPP se confirma lo observado mediante conteo teniendo lugar, incluso, la formación de biofilm en algunas zonas, y en general más cantidad de bacterias, tal y como se muestra en la Figura 6.27.





**Figura 6.27:** Micrografías de fibra corta de lino tratada con LPP expuestas a *Cellulomonas*

El tejido unidireccional presenta un comportamiento similar al de las fibras cortas en el que el tratamiento APPT no inhibe la adhesión de las bacterias. Sin embargo, tanto en el tejido con APPT como sin tratar se observan gran cantidad de *Cellulomonas* e incluso formación de biofilm. En la Figura 6.28 a) y b) se observa la formación de biofilm antes del tratamiento, sin embargo existen zonas en las que únicamente se observan colonias aisladas como se puede ver en las micrografías c) y d).

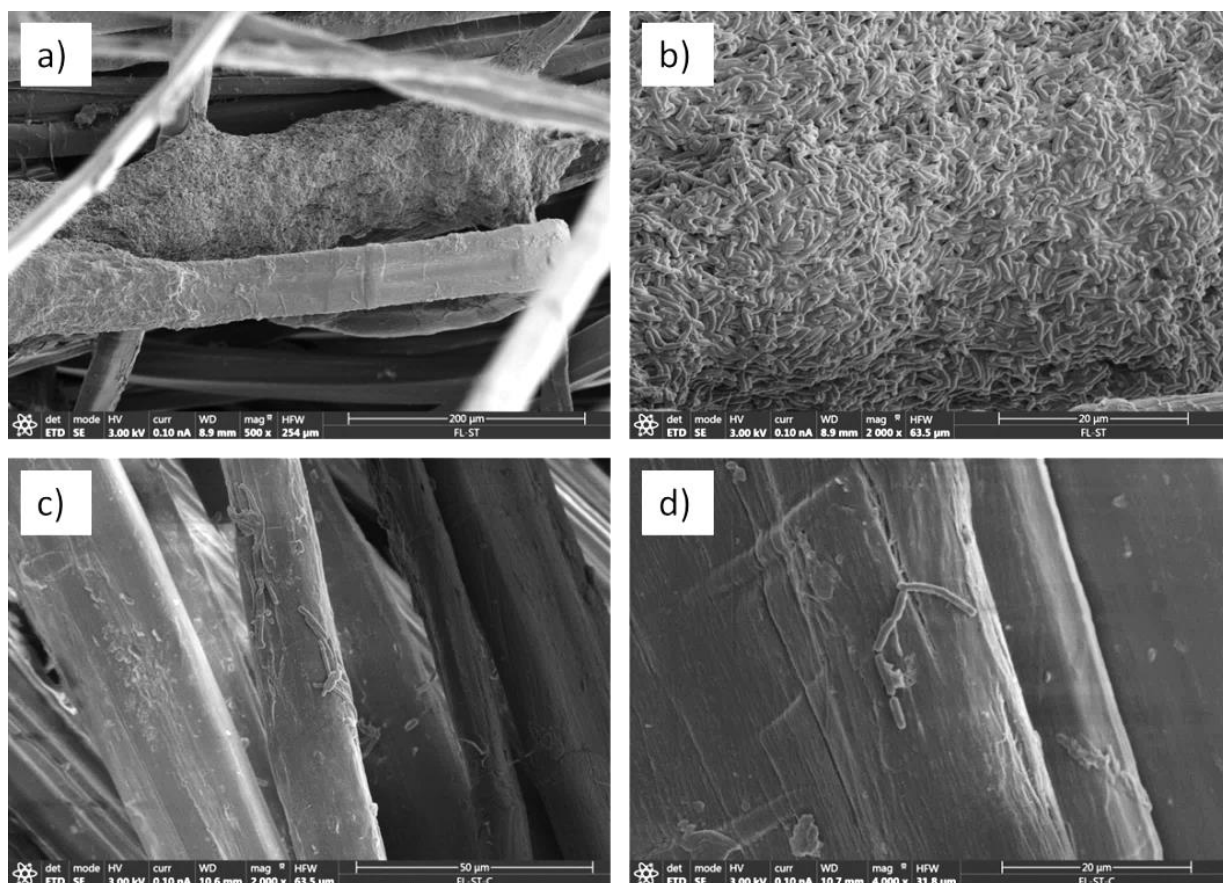


Figura 6.28: Micrografías del tejido unidireccional de lino sin tratar expuesto a *Cellulomonas*

En el caso del tejido tratado, prácticamente en todas las zonas analizadas mediante SEM, se observó un elevado número de colonias y formación de biofilm tal y como se muestra en la Figura 6.29.



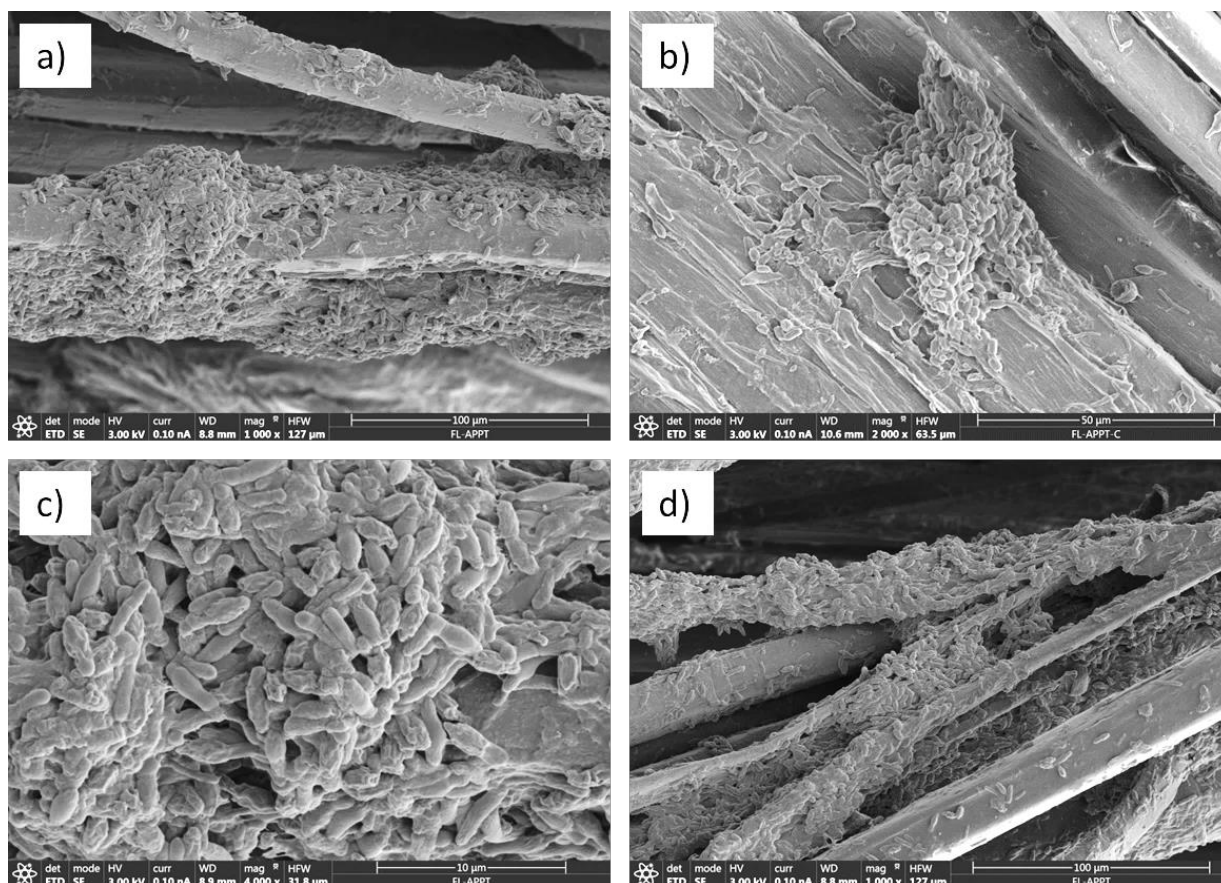
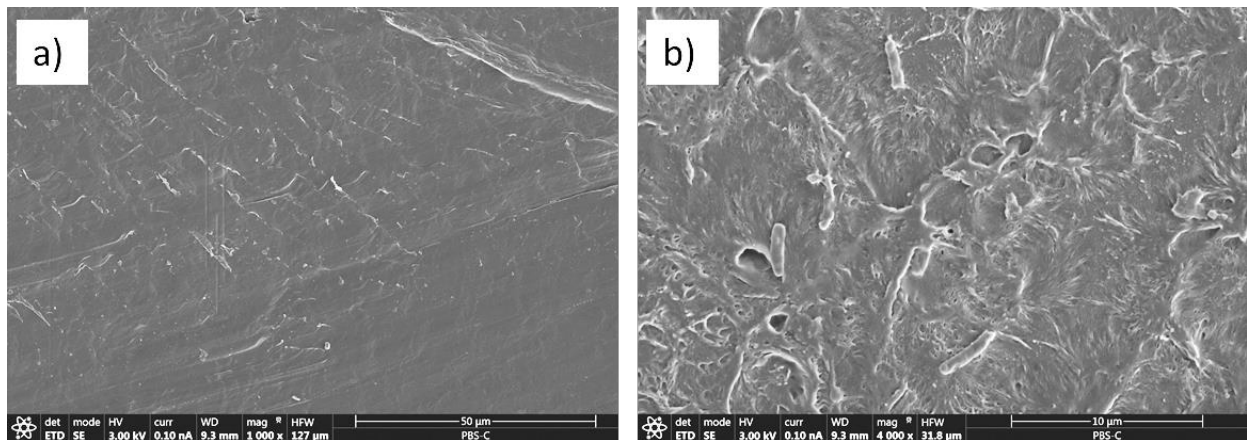


Figura 6.29: Micrografías del tejido unidireccional del lino tratado con APPT expuesto a *Cellulomonas*

Los resultados obtenidos en las fibras aisladas revelan, por tanto, que el tratamiento no impide la adhesión de las bacterias e incluso la favorece. Esto está en línea con el efecto de limpieza que los tratamientos de plasma tienen sobre las fibras de lino. Al eliminar las ceras y lípidos superficiales, tal y como se demostró mediante análisis de XPS en el capítulo 4 (epígrafe 4.4.4.), los componentes principales de las fibras naturales, celulosa, hemicelulosa y lignina, quedan más expuestas al ataque bacteriano. Por consiguiente, los tratamientos de plasma son efectivos a nivel biocida con los microorganismos inherentes a las fibras pero no preventivos frente al ataque bacteriano posterior al tratamiento.

Teniendo en cuenta esto último es necesario comprobar si la matriz de PBS protege a las fibras de refuerzo del ataque bacteriano. En primer lugar es necesario analizar el comportamiento del PBS frente a las *Cellulomonas*. En la Figura 6.25 se muestra que la presencia de las fibras reforzando el PBS no afecta en la adhesión de las bacterias sobre estos materiales y que el número de colonias es similar en los composites reforzados con fibras que en el PBS. Sin

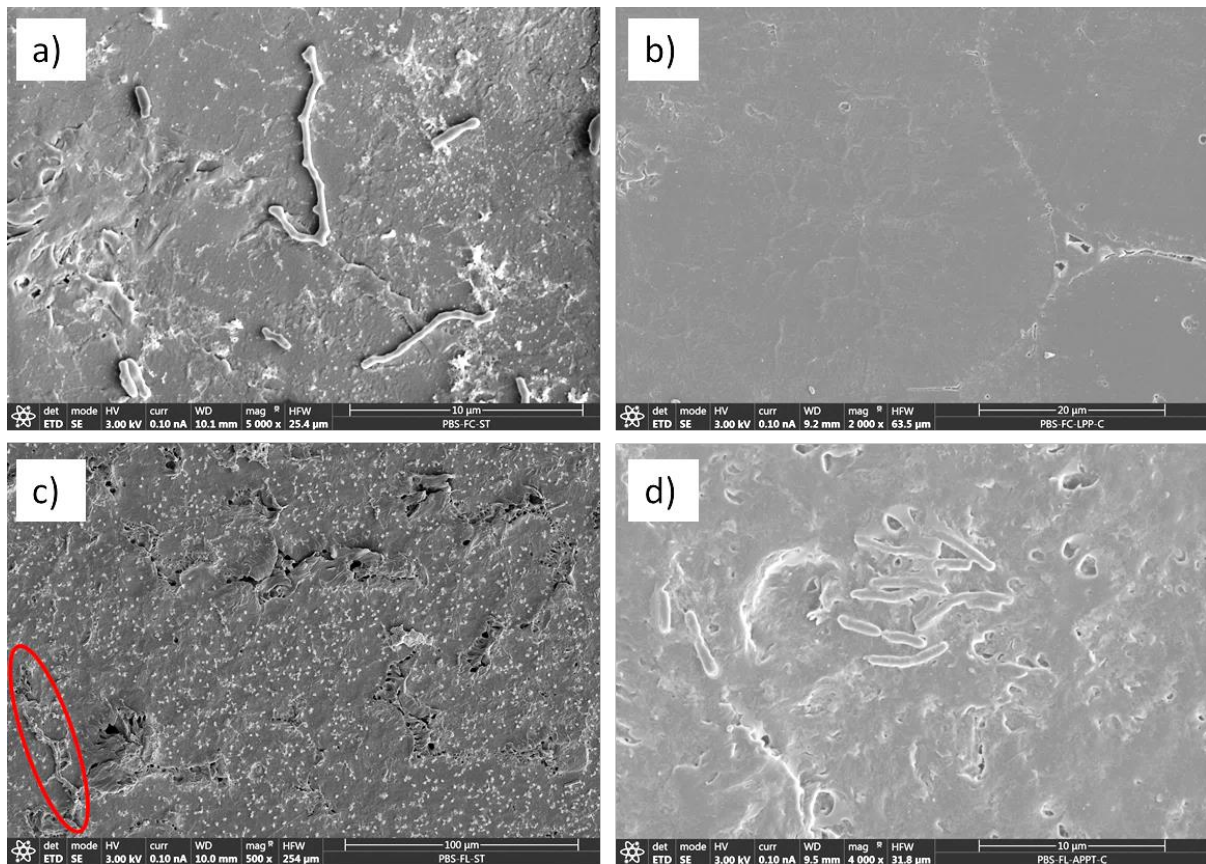
embargo al analizar el PBS mediante SEM se observó que era muy difícil encontrar colonias de bacterias y únicamente se encontró alguna bacteria aislada como se observa en la Figura 6.30 b).



**Figura 6.30: Micrografías de la matriz de PBS expuesto a *Cellulomonas***

En la micrografía a) se observa una superficie lisa de PBS aparentemente sin daño, pero en la b) la superficie del PBS no es la del material original, si la comparamos por ejemplo con la observada en la Figura 6.3, por lo que parece que en determinadas zonas la bacterias tiene una leve capacidad de deteriorarlo pero no de adherirse a él. Se espera, por tanto, que en la superficie de todos los materiales compuestos ocurra algo similar y no se observe un gran número de colonias adheridas pero si quizá algo de deterioro superficie.

La Figura 6.31 muestra una micrografía de cada tipo de composite pero en todos ellos se observan superficies ligeramente deterioradas y con presencia de *Cellulomonas* aisladas sin formación de biofilm.



**Figura 6.31:** Micrografías de los materiales compuestos de PBS de a) fibra corta sin tratar, b) fibra corta con LPP, c) tejido unidireccional sin tratar y d) tejido unidireccional con APPT

Se aprecia también, que las superficies de los materiales con fibras largas sufren más deterioro que las de los materiales de fibras cortas, posiblemente debido a la continuidad del tejido a lo largo de todo el material, que hace que haya una mayor superficie de fibras expuestas al deterioro. A pesar de esto, tanto en los materiales de fibras cortas como en los de tejido unidireccional, se observó que en las zonas donde había deterioro en la superficie y por tanto un fácil acceso a las fibras de lino, se formaron colonias de bacterias tal y como se muestra en la Figura 6.32. Por lo tanto se deduce que efectivamente el PBS es una barrera frente al ataque bacteriano pero en cuanto éste es deteriorado las bacterias pueden colonizar el material. Por este motivo se realizó también un estudio mediante SEM del corte transversal de las piezas donde las fibras de lino quedan a la vista.



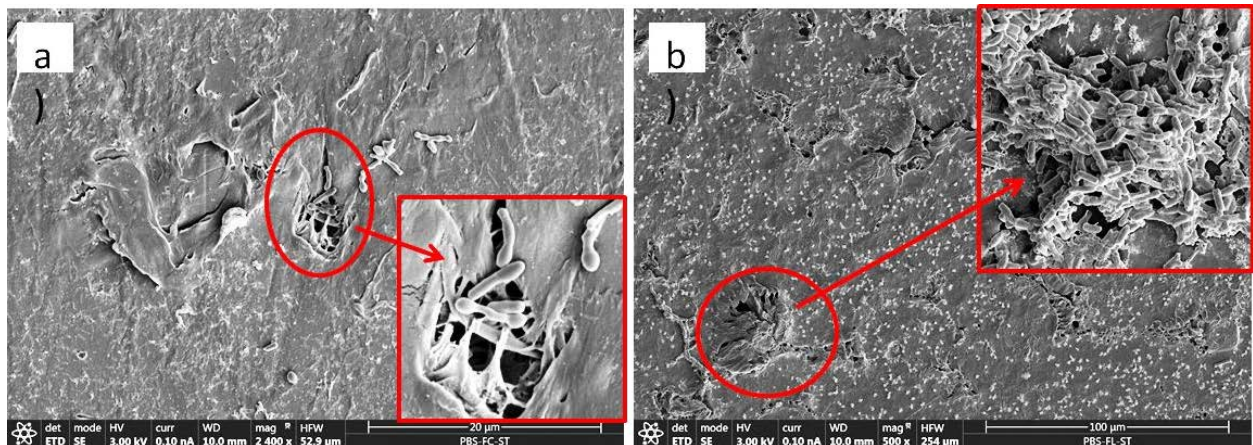


Figura 6.32: Micrografías de colonias formadoras de bacterias en las zonas dañadas de los composites de PBS

Efectivamente se pudo observar que a pesar de que los composites de PBS presentaron muy poca concentración de bacterias en sus superficies, en el corte transversal, si había un elevado número de colonias. En la Figura 6.33 se muestran las micrografías correspondientes a la sección transversal de los composites de PBS y tejido unidireccional de lino sin tratamiento, en ambas micrografías se observa el elevado número de colonias formadoras. Cabe resaltar en la micrografía a), la existencia de *Cellulomonas* jóvenes en forma de coco conviviendo con otras en estado avanzado de división celular ya en forma de bacilo.

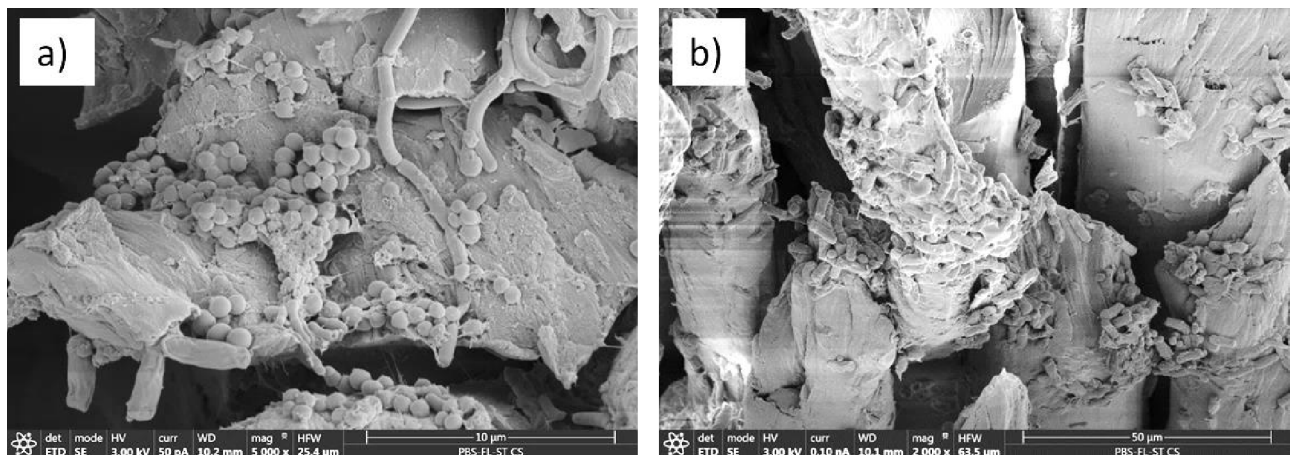


Figura 6.33: Micrografías del corte transversal de los composites de PBS y tejido unidireccional de lino sin tratar

## 1.4. CONCLUSIONES

Tras el análisis de los resultados expuestos en este capítulo, se pueden extraer las siguientes conclusiones:

- La adición de fibras de lino acelera el proceso de biodegradación aeróbica del PBS cuando es sometido al “soil burial test”. Este proceso se ve aún más favorecido con la presencia del tejido unidireccional que con las fibras cortas debido a una mayor continuidad de la superficie de las fibras capaz de absorber humedad.

- El efecto de los tratamientos de plasma se hace notable en los materiales compuestos reforzados con tejido unidireccional ralentizando el proceso de biodegradación debido a una mejor adhesión con la matriz. En los materiales reforzados con fibras cortas este efecto es inapreciable.

- Se confirma el carácter 100% biodegradable del PBS y el no biodegradable del GPE, no sufriendo prácticamente variación alguna de peso al cabo de 150 días.

- Se confirma la presencia de contenido biológico inherente a las fibras de lino tanto en las fibras cortas como en el tejido unidireccional, capaz de proliferar en las condiciones adecuadas.

- Los tratamientos de plasma ejercen una acción biocida sobre los microorganismos pre-existentes en las fibras de lino, ralentizando el futuro deterioro de las mismas y de sus composites.

- Por el contrario, los tratamientos de plasma, debido al efecto de limpieza y eliminación de sustancias hidrofóbicas de las superficies de las fibras, no inhiben el ataque de microorganismos posteriores al tratamiento, incluso lo favorecen debido a que la celulosa y otros componentes de las fibras naturales quedan más expuestos.

- El PBS actúa como barrera frente al deterioro de las fibras debido a las bacterias. Sin embargo, dado su carácter biodegradable es susceptible de sufrir cierto deterioro superficial. En las zonas en las que ha sufrido deterioro las bacterias tienen acceso y lo colonizan.

## 1.5. **BIBLIOGRAFÍA**

1. Kumar R, Yakubu MK, Anandjiwala RD. 2010. Biodegradation of flax fiber reinforced poly lactic acid. *Express Polym. Lett.* **4**, 423–430.
2. Teramoto N, Urata K, Ozawa K, Shibata M. 2004. Biodegradation of aliphatic polyester composites reinforced by abaca fiber. *Polym. Degrad. Stab.* **86**, 401–409.
3. Standard Test Method for Determining Aerobic Biodegradation of Plastic Materials in Soil. 2012.
4. Liu L, Yu J, Cheng L, Yang X. 2009. Biodegradability of poly(butylene succinate) (PBS) composite reinforced with jute fibre. *Polym. Degrad. Stab.* **94**, 90–94.
5. Phua YJ, Lau NS, Sudesh K, Chow WS, Mohd Ishak ZA. 2012. Biodegradability studies of poly(butylene succinate)/organo-montmorillonite nanocomposites under controlled compost soil conditions: Effects of clay loading and compatibiliser. *Polym. Degrad. Stab.* **97**, 1345–1354.
6. Schindelin J *et al.* 2012. Fiji: An open-source platform for biological-image analysis. *Nat. Methods* **9**, 676–682.



---

## **Capítulo 7:**

# **CONCLUSIONES GENERALES**

---



## Capítulo 7:

### CONCLUSIONES GENERALES

El objetivo fundamental de esta Tesis Doctoral ha sido la obtención de materiales compuestos de matriz polimérica reforzados con fibras naturales, con buenas propiedades mecánicas, buena durabilidad y resistencia a la humedad, tratando de solventar, con tratamientos de plasma, los problemas inherentes a este tipo de materiales: débil interfase entre refuerzo y matriz y biodeterioro causado por la presencia de microorganismos. De esta manera se recurre a un tratamiento libre de residuos químicos, rápido y eficaz que permite la obtención de un material respetuoso con el medio ambiente durante todo su ciclo de vida.

Tras los resultados obtenidos en cada capítulo, se han recopilado una serie de conclusiones parciales que pueden ser resumidas, de manera general, a continuación:

- Los polímeros utilizados como matrices de los materiales compuestos, LDPE, GPE y PBS han experimentado una mejora en sus propiedades mecánicas cuando son reforzados con fibras naturales de lino y coco. El beneficio es más notable cuanto mayor es el contenido de celulosa de la fibra, por lo que el lino ha proporcionado mejores resultados que el coco. Este incremento de propiedades es aún mayor cuando se emplea un tejido unidireccional en el que las fibras están orientadas en la dirección del esfuerzo aplicado.

- La composición de las fibras naturales no sólo afecta a las propiedades mecánicas que confieren al material del que son refuerzo, sino que afectan a su carácter más o menos hidrofílico y a sus procesos de descomposición. La fibra de coco, presenta una mayor tendencia a la absorción de agua, que reduce su durabilidad frente a condiciones adversas de temperatura y humedad, perdiendo mayor cantidad de lignina, produciendo un descenso en sus propiedades mecánicas. El proceso de descomposición de los materiales compuestos de coco requiere menos energía de activación que sus homólogos de lino e incluso que el LDPE solo.

- La estimación del tiempo de vida de los materiales arroja resultados que están en línea con lo expuesto anteriormente. El tiempo de vida estimado de los materiales compuestos de lino con respecto al LDPE aumenta notablemente, jugando un papel importante la cantidad de refuerzo, ya que los composites con un 30% de fibra la aumentan aún más con respecto a los del

20%. También se observa un ligero incremento del tiempo de vida cuando se realiza el tratamiento LPP sobre las fibras. En el caso de los materiales compuestos de fibras de coco, su estimación de tiempo de vida es inferior a la del LDPE, de nuevo encontrando un incremento cuanto mayor es el contenido de fibra. Sin embargo, no se observan diferencias significativas al realizar el tratamiento de plasma sobre éstas fibras.

- Las matrices de carácter “bio” empleadas representan una alternativa sostenible a los polímeros convencionales con buenas propiedades mecánicas y buena durabilidad, como en el caso del GPE. El PBS, debido a su carácter biodegradable tiene una menor durabilidad en condiciones de elevada humedad debido a su facilidad de hidrólisis, pero muy buenas propiedades mecánicas en condiciones normales, por lo que ambas matrices son alternativas potenciales dependiendo de la aplicación futura.

- Los tratamientos de plasma modifican la superficie de las fibras aumentando su mojabilidad mediante la eliminación de capas superficiales de débil cohesión de ceras y lípidos. Esta limpieza superficial provoca una mejor adhesión entre las fibras y las matrices que favorece la transmisión de esfuerzos y, por lo tanto, se traduce en una mejora de las propiedades mecánicas. El aumento de propiedades mecánicas debido al efecto de los tratamientos de plasma se hace más patente en los materiales compuestos de fibras cortas que en los que están reforzados con tejido unidireccional, debido principalmente a que en éste último las fibras ya han pasado por procesos industriales que han podido eliminar parte de la suciedad. Sin embargo, se ha comprobado, mediante ensayos de pelado y pull-out, que la adhesión entre las matrices y el tejido unidireccional de lino aumenta con el tratamiento APPT.

- La buena unión creada entre fibras y matriz a causa de los tratamientos de plasma, actúa como barrera frente a la absorción de humedad por parte de las fibras naturales en condiciones de elevada humedad.

- Asimismo, los tratamientos de plasma tienen cierto carácter biocida que elimina gran parte de los microorganismos presentes en las fibras, evitando la degradación de éstos debido al biodeterioro. No obstante, la limpieza de las fibras producida por el tratamiento deja más expuesta a la fibra frente a un ataque microbiano posterior al tratamiento, por lo que en estos casos la matriz del composite juega un papel muy importante como barrera frente a los microorganismos. El carácter 100% biodegradable del PBS, confirmado mediante el “soil burial test”, hace que esta matriz se vea ligeramente dañada por la acción de las bacterias, por lo que



una matriz no biodegradable, como el GPE, sería una mejor elección en caso de que los materiales fuesen a estar expuestos a este tipo de ataque.

- La adición de las fibras de lino acelera el proceso de biodegradación aeróbica bajo tierra húmeda del PBS. Este proceso se ve más favorecido cuando el refuerzo de los composites es tejido unidireccional, debido a que hay una mayor superficie de fibras capaz de absorber humedad que acelera el proceso de hidrólisis del poliéster. El efecto de los tratamientos de plasma, se hace, por lo tanto, más evidente en estos casos, en los que la barrera frente a la humedad es de vital importancia. En consecuencia, los composites reforzados con tejido unidireccional de lino que fueron tratados con APPT, tardaron más tiempo en biodegradarse y la pérdida de peso fue más lenta.



---

## **Capítulo 8:**

# **LÍNEAS DE TRABAJO FUTURAS**

---



## Capítulo 8:

### LÍNEAS DE TRABAJO FUTURAS

La realización del presente trabajo de Tesis Doctoral ha permitido la obtención de materiales compuestos con buenas propiedades mecánicas respetuosos con el medio ambiente, desde las etapa inicial de obtención de materias primas (refuerzos de fibras naturales y matrices biodegradables o provenientes de fuentes renovables), pasando por la fabricación del material, empleando tratamientos superficiales de plasma, necesarios para mejorar las propiedades del mismo, que no generan residuos químicos y por último llegar al final de la vida útil del material pudiendo optar por el reciclaje o la biodegradación. Este hecho abre una vía de trabajo para la consecución de la obtención de materiales compuestos de carácter “bio” que puedan ser competitivos con sus homólogos de fibras y matrices sintéticas.

A continuación se proponen una serie de líneas de investigación imprescindibles para continuar con el desarrollo de la optimización y fabricación de este tipo de materiales:

- Fabricación de materiales laminados multicapa de forma que el tejido natural pueda orientarse y cubrir todas las direcciones analizando las propiedades mecánicas y su resistencia a impacto.
- Combinar en un mismo material distintos tipos de fibras naturales, de manera que exista un compromiso entre las propiedades que mejora cada una.
- Realizar un proceso de reciclado de los materiales anteriores, mediante un proceso de triturado o molienda, volviendo a fabricar materiales compuestos, ya sin fibras orientadas, y analizar sus nuevas propiedades para una aplicación específica.
- Modificar la matriz termoplástica, en lugar de realizar tratamientos superficiales sobre las fibras naturales, mediante la adición de compuestos presentes en las fibras naturales como son la celulosa y la lignina, de modo que se pueda conseguir una mayor afinidad química entre la matriz termoplástica y el refuerzo natural.

- Estudiar el biodeterioro por acción de microorganismos, de materiales compuestos de matriz no biodegradables como el PE.
- Estudiar la contaminación biológica de estos materiales a través de otras bacterias u hongos patógenos para el organismo humano, de modo que se puedan conseguir materiales compuestos naturales antibacterianos.

---

# APÉNDICE

---





## **Índice**

<b>APÉNDICE A:</b> Publicaciones y congresos .....	<b>241</b>
<b>APÉNDICE B:</b> Hoja de datos del LDPE .....	<b>244</b>
<b>APÉNDICE C:</b> Hoja de datos del GPE.....	<b>246</b>
<b>APÉNDICE D:</b> Hoja de datos del PBS .....	<b>247</b>
<b>APÉNDICE E:</b> Tabla de Toop .....	<b>248</b>



## A. PUBLICACIONES Y CONGRESOS

### Publicaciones

- *Materiales compuestos reforzados con fibras naturales*

- B.Enciso, J. Abenojar, M.A. Martínez. **Influence of plasma treatment on the adhesion between a polymeric matrix and natural fibres**. Cellulose (2017), 24, 1791-1801. JCR: 3.195 (Q1).

- B.Enciso, J. Abenojar, E. Paz, M.A. Martínez. **Influence of low pressure plasma treatment on the durability of thermoplastic composites LDPE-flax/coconut under thermal and humidity conditions**. Fibers and Polymers (2018), 19. JCR: 1.113 (Q1).

- *Otras publicaciones durante el doctorado*

- M.A. Martínez, J. Abenojar, B.Enciso, F. Velasco. **Effect of atmospheric plasma torch on ballistic woven aramid**. Textile Research Journal (2016), 87, 2358-2367. JCR: 1.299 (Q1).

- J. Abenojar, B.Enciso, F. Velasco, M.A. Martínez. **Wear resistance of polypropylene-SiC composite**. Journal of Physics conference Series (2017), 843, Scopus: 0.425 (Q3).

### Congresos

- C. Trujillo, B. Enciso, J. Abenojar, C. Rodríguez-Villanueva, M.A. Martínez. **Mechanical characterization of steel-silicone structural joints by means of fatigue tests**. Presentación Oral. 2<sup>nd</sup> International Conference on Structural Adhesive Bonding – AB2013. Oporto 2013.

- B. Enciso, E. Paz, J. Abenojar, M.A. Martínez. **Influencia del tratamiento de plasma atmosférico en la adhesión en fibra de vidrio con una matriz polimérica**. Presentación Oral. XV Congreso Nacional de Adhesión y Adhesivos. Zaragoza 2014.

- M.A. Martínez, C. Rodríguez-Villanueva, B. Enciso, M. Pantoja, J. Abenojar. **Non-thermal atmospheric pressure plasma: Surface effect on “black” glass-ceramic**. Presentación Póster. International Conference on New Trends in Chemistry (AIOC). Dubai 2015.
- J. Abenojar, B. Enciso, M. Pantoja, J. Abenojar, M.A. Martínez. **Kinetic Differences between three commercial epoxies curing to room temperature**. Presentación Póster. International Conference on New Trends in Chemistry (AIOC). Dubai 2015.
- B. Enciso, N. Encinas, M. Pantoja, M.A. Martínez. **Chemical changes on thermoplastic polymers treated with atmospheric pressure plasma torch**. Presentación Póster. International Conference on New Trends in Chemistry (AIOC). Dubai 2015.
- B. Enciso, J. Abenojar, M.A. Martínez. **Influence of low pressure plasma treatment on the adhesion between a thermoplastic matrix and natural fibers**. Presentación Oral. 3<sup>rd</sup> International Conference on Structural Adhesive Bonding – AB2015. Oporto 2015.
- B. Enciso, J. Abenojar, M.A. Martínez. **Influencia del tratamiento de plasma en la adhesión entre una matriz termoplástica y fibras naturales**. Presentación Oral. MATCOMP. Madrid 2015.
- B. Enciso, J. Abenojar, M.A. Martínez. **Influencia del tratamiento de plasma en la adhesión entre una matriz termoplástica y fibras naturales de lino y coco**. Presentación Oral. XVI Congreso Nacional de Adhesión y Adhesivos. Elda (Alicante) 2015. Premio a la mejor comunicación oral.
- M.A. Martínez, P. Gálvez, B. Enciso. **Fatiga térmica en uniones adhesivas disimilares acero/composite unidas con adhesivos piezosensibles**. Presentación Oral. XIV Congreso Nacional de Materiales. Gijón 2016.
- J. González-Benito, E. Benigno, B. Enciso, D. Olmos, G. González-Gaitano. **Nanocomposites base don LDPE filled with carbón nanotubes and their potencial bactericide activity**. Presentación Oral. XIV Congreso Nacional de Materiales. Gijón 2016.

- B. Enciso, J. Abenojar, M.A. Martínez. **Influencia del tratamiento de plasma de baja presión en la durabilidad de materiales compuestos LDPE-lino/coco.** Presentación Oral. XVII Congreso Nacional de Adhesión y Adhesivos. Madrid 2016.
- B. Enciso, S. López de Armentia, J. Abenojar, M.A. Martínez. **Influencia del tratamiento superficial en la resistencia y la adhesión ente fibras naturales de lino y una matriz termoplástica.** Presentación Oral. MATCOMP. San Sebastián 2017.
- B. Enciso, J. Abenojar, M.A. Martínez. **Influence of atmospheric pressure plasma torch on the adhesion between different thermoplastic matrices and flax fibres.** Presentación Póster. 3<sup>th</sup> International Conference on Structural Adhesive Bonding – AB2017. Oporto 2017.
- B. Enciso, J. Abenojar, M. Pantoja. **Influencia del tratamiento de plasma de baja presión en la durabilidad de materiales compuestos LDPE-lino/coco.** Presentación Oral. XVIII Congreso Nacional de Adhesión y Adhesivos. Barcelona 2017.
- B. Enciso, J. Abenojar, M. Pantoja. **Influencia del tratamiento superficial en la adhesión entre fibras naturales de lino y diferentes matrices termoplásticas de origen “bio”.** Presentación Oral. XVIII Congreso Nacional de Adhesión y Adhesivos. Barcelona 2017.
- S. López de Armentia, B. Enciso, M.A. Martínez. **Efectos del plasma atmosférico en la adhesión entre fibra de vidrio y LDPE.** Presentación Oral. XVIII Congreso Nacional de Adhesión y Adhesivos. Barcelona 2017.

## B. HOJA DE DATOS DE LDPE

## Technical Information


**DOW™ LDPE 780E**  
 Low Density Polyethylene Resin

**Overview** LDPE 780E Low Density Polyethylene Resin can be readily processed using conventional injection molding techniques utilizing melt temperatures between 140 and 250°C, a mould temperature between 10 and 50°C, and injection pressure between 50 and 150 MPa.

When properly Injection moulded, 780E Low Density Polyethylene Resin exhibit:

- Excellent flow
- Good rigidity
- Good surface gloss

Note: LDPE 780E Low Density Polyethylene Resin should comply with FDA regulation 177.1520 and with most European food contact regulations when used unmodified and processed according to good manufacturing practices for contact applications. Please, contact your nearest Dow office for food contact compliance statements. The purchaser remains responsible for determining whether the use complies with all relevant regulations.

Applications:

- Housewares.
- Toys & leisure.
- Containers.
- Compounding.

Physical	Nominal Value (English)	Nominal Value (SI)	Test Method
Density	0.923 g/cm³	0.923 g/cm³	ASTM D792
Melt Index (190°C/2.16 kg)	20 g/10 min	20 g/10 min	ISO 1133
Molding Shrinkage			ASTM D955
Flow	0.023 in/in	2.3 %	
Across Flow	0.015 in/in	1.5 %	
Environmental Stress-Cracking Resistance			ASTM D1693
Compression Molded	1.40 hr	1.40 hr	
Spiral Flow Length			Dow Method
1200 bar	3.3 in	8.50 cm	
600 bar	1.9 in	4.90 cm	
Mechanical	Nominal Value (English)	Nominal Value (SI)	Test Method
Tensile Modulus - 2% Secant (Compression Molded)	23800 psi	164 MPa	ISO 527-2
Tensile Stress			ISO 527-2
Yield, Compression Molded	1190 psi	8.20 MPa	
Break, Compression Molded	1520 psi	10.5 MPa	
Tensile Strain (Break, Compression Molded)	50 %	50 %	ISO 527-2
Films	Nominal Value (English)	Nominal Value (SI)	Test Method
Tensile Elongation			ASTM D882
MD: Break, 7.9 mil (200 µm)	700 %	700 %	
TD: Break, 7.9 mil (200 µm)	750 %	750 %	
Impact	Nominal Value (English)	Nominal Value (SI)	Test Method
Tensile Impact Strength	136 ft-lb/in²	286 kJ/m²	ISO 8256
Hardness	Nominal Value (English)	Nominal Value (SI)	Test Method
Shore Hardness (Shore D)	49	49	ISO 868
Thermal	Nominal Value (English)	Nominal Value (SI)	Test Method
Vicat Softening Temperature	199 °F	93.0 °C	ASTM D1525

## Notes

These are typical properties only and are not to be construed as specifications. Users should confirm results by their own tests.

**Product  
Stewardship**

The Dow Chemical Company and its subsidiaries ("Dow") has a fundamental concern for all who make, distribute, and use its products, and for the environment in which we live. This concern is the basis for our Product Stewardship philosophy by which we assess the safety, health, and environmental information on our products and then take appropriate steps to protect employee and public health and our environment. The success of our Product Stewardship program rests with each and every individual involved with Dow products — from the initial concept and research, to manufacture, use, sale, disposal, and recycle of each product.

**Customer  
Notice**

Dow strongly encourages its customers to review both their manufacturing processes and their applications of Dow products from the standpoint of human health and environmental quality to ensure that Dow products are not used in ways for which they are not intended or tested. Dow personnel are available to answer your questions and to provide reasonable technical support. Dow product literature, including safety data sheets, should be consulted prior to use of Dow products. Current safety data sheets are available from Dow.

**Medical  
Applications Policy**

**NOTICE REGARDING MEDICAL APPLICATION RESTRICTIONS:** Dow will not knowingly sell or sample any product or service ("Product") into any commercial or developmental application that is intended for:

- long-term or permanent contact with internal bodily fluids or tissues. "Long-term" is contact which exceeds 72 continuous hours;
- use in cardiac prosthetic devices regardless of the length of time involved ("cardiac prosthetic devices" include, but are not limited to, pacemaker leads and devices, artificial hearts, heart valves, intra-aortic balloons and control systems, and ventricular bypass-assisted devices);
- use as a critical component in medical devices that support or sustain human life; or
- use specifically by pregnant women or in applications designed specifically to promote or interfere with human reproduction.

Dow requests that customers considering use of Dow products in medical applications notify Dow so that appropriate assessments may be conducted. Dow does not endorse or claim suitability of its products for specific medical applications. It is the responsibility of the medical device or pharmaceutical manufacturer to determine that the Dow product is safe, lawful, and technically suitable for the intended use. **DOW MAKES NO WARRANTIES, EXPRESS OR IMPLIED, CONCERNING THE SUITABILITY OF ANY DOW PRODUCT FOR USE IN MEDICAL APPLICATIONS.**

**Disclaimer**

**NOTICE:** No freedom from infringement of any patent owned by Dow or others is to be inferred. Because use conditions and applicable laws may differ from one location to another and may change with time, the Customer is responsible for determining whether products and the information in this document are appropriate for the Customer's use and for ensuring that the Customer's workplace and disposal practices are in compliance with applicable laws and other governmental enactments. Dow assumes no obligation or liability for the information in this document. **NO WARRANTIES ARE GIVEN; ALL IMPLIED WARRANTIES OF MERCHANTABILITY OR FITNESS FOR A PARTICULAR PURPOSE ARE EXPRESSLY EXCLUDED.**

**NOTICE:** If products are described as "experimental" or "developmental": (1) product specifications may not be fully determined; (2) analysis of hazards and caution in handling and use are required; (3) there is greater potential for Dow to change specifications and/or discontinue production; and (4) although Dow may from time to time provide samples of such products, Dow is not obligated to supply or otherwise commercialize such products for any use or application whatsoever.

**Additional  
Information**

<b>North America</b>		<b>Europe/Middle East</b>	
U.S. & Canada:	1-800-441-4369		+800-3694-6367
	1-989-832-1426	Italy:	+32-3-450-2240
Mexico:	+1-800-441-4369		+800-783-825
<b>Latin America</b>		<b>South Africa</b>	
Argentina:	+54-11-4319-0100		+800-99-5078
Brazil:	+55-11-5188-9000		
Colombia:	+57-1-219-6000	<b>Asia Pacific</b>	
Mexico:	+52-55-5201-4700		+800-7776-7776
			+603-7965-5392

[www.dowplastics.com](http://www.dowplastics.com)

This document is intended for use within Europe

Published: 2005-05-05

© 2010 The Dow Chemical Company





## C. HOJA DE DATOS DEL GPE



Datasheet

Review 6 (Apr / 18)

**Low Density Polyethylene SPB208****Description:**

SPB208 is a low density polyethylene designed for injection molding. This grade shows excellent processability being indicated for applications where low viscosity is required during processing. Injection molded products with this resin shows good flexibility. Additives free. The minimum biobased content of this grade is 95%, determined according to ASTM D6866.

**Applications:**

Masterbatches

**Control Properties:**

Feature	Method	Units	Values
Melt Flow Rate (190°C/2.16kg)	D 1238	g/10 min	22
Density	D 1505	g/cm <sup>3</sup>	0.923

**Typical Properties - Plaque:****Plaque Properties**

Feature	Method	Units	Values
Tensile Strength at Yield (a)	D 638	MPa	10
Tensile Strength at Break (a)	D 638	MPa	8
Elongation at Break (a)	D 638	%	139
Flexural Modulus - 1% Secant (b)	D 790	MPa	250
Shore D Hardness (c)	D 2240	-	45
Vicat Softening Temperature at 10 N (b)	D 1525	°C	87

Typical properties correspond to average values obtained in our laboratories. Test specimens prepared from compression molded sheet made according to ASTM D 4703. Thickness of test piece: a) 2 mm; b) 3 mm; c) 6 mm.

**Final Remarks:**

1. This resin meets the requirements for olefin polymers as defined in 21 CFR, section 177.1520 issued by FDA - Food and Drug Administration in force on the date of publication of this specification. The additives present are covered in appropriate regulation by FDA.
2. The information presented in this Data Sheet reflects typical values obtained in our laboratories, but should not be considered as absolute or as warranted values. Only the properties and values mentioned on the Certificate of Quality are considered as guarantee of the product.
3. In some applications, Braskem has developed tailor-made resins to reach specific requirements.
4. In case of doubt regarding utilization, or for other applications, please contact our Technical Assistances Area.
5. For information about safety, handling, individual protection, first aids and waste disposal, please see MSDS. CAS Registry number: 9002-88-4
6. The mentioned values in this report can be changed at any moment without Braskem previous communication.
7. Braskem does not recommend this grade for packages, parts or any kind of product manufacture that will be used for storage or contact with solution that will have internal contact with human body.
8. This resin does not contain the substance Bisphenol A (BPA, CAS #80-05-7) in its composition.



**D. HOJA DE DATOS DEL PBS**

Hefei TNJ Chemical Industry Co.,Ltd.  
B911 Xincheng Business Center,  
Qianshan Road, Hefei 230022 China  
Tel : (0086) 551 65418677  
Fax: (0086) 551 65418697  
Email: info@tnjchem.com  
Site: www.tnjchem.com

**Specifications of PBS**

Chemical Name: PBS, Polybutylene Succinate

Test Item	Condition	Units	Injection Grade	Extruding Grade	Blow-film Grade
Relative Density	25℃		1.26	1.26	1.26
Melt Point	/	℃	113-115	113-115	108-113
Melt-Flow-Index	190℃/2.16kg	g/10min	25-35	15-25	<15
Heat-Deflection-Temperature	0.455Mpa	℃	89	89	85
Vicat-soft-point	1.0 kg	℃	90-95	90-95	90-95
Tensile Strength	Tensile speed: 50mm/min	MPa	35-40	36-41	37-41
Elongation at Break		%	≥100	≥200	≥300
Flexural Strength	Flexural speed: 5mm/min	MPa	33-35	30-34	20-23
Impact Strength	Notched A	kJ/m <sup>2</sup>	8-12	9-12	≥13
Appearance			White or light yellow granule		

## E. TABLA DE TOOP

TABLE I  
TABULATION OF  $-\log p(x') = -\log \left[ \frac{1}{x'e^{x'}} - \int_{x'}^{\infty} \frac{dz}{ze^z} \right]$

		0.1	0.2	0.3	0.4	0.5	0.6	0.7	0.8	0.9
10	6.4157	0.0515	0.1030	0.1544	0.2057	0.2569	0.3081	0.3591	0.4101	0.4611
11	6.9276	0.0508	0.1015	0.1522	0.2028	0.2533	0.3038	0.3542	0.4046	0.4549
12	7.4327	0.0502	0.1003	0.1504	0.2004	0.2504	0.3004	0.3502	0.4001	0.4499
13	7.9323	0.0497	0.0993	0.1489	0.1985	0.2480	0.2975	0.3469	0.3963	0.4456
14	8.4273	0.0493	0.0985	0.1477	0.1968	0.2459	0.2950	0.3440	0.3930	0.4420
15	8.9182	0.0489	0.0978	0.1466	0.1954	0.2441	0.2929	0.3415	0.3902	0.4388
16	9.4056	0.0486	0.0971	0.1456	0.1941	0.2425	0.2910	0.3393	0.3877	0.4360
17	9.8900	0.0483	0.0965	0.1448	0.1930	0.2411	0.2893	0.3374	0.3855	0.4336
18	10.3716	0.0480	0.0960	0.1440	0.1919	0.2399	0.2878	0.3356	0.3835	0.4313
19	10.8507	0.0478	0.0956	0.1433	0.1910	0.2387	0.2864	0.3341	0.3817	0.4293
20	11.3277	0.0476	0.0951	0.1427	0.1902	0.2377	0.2852	0.3326	0.3801	0.4275
21	11.8026	0.0474	0.0948	0.1421	0.1895	0.2368	0.2841	0.3314	0.3786	0.4259
22	12.2757	0.0472	0.0944	0.1416	0.1888	0.2359	0.2831	0.3302	0.3773	0.4244
23	12.7471	0.0471	0.0941	0.1411	0.1881	0.2351	0.2821	0.3291	0.3760	0.4230
24	13.2170	0.0469	0.0938	0.1407	0.1876	0.2344	0.2813	0.3281	0.3749	0.4217
25	13.6855	0.0468	0.0935	0.1403	0.1870	0.2338	0.2805	0.3272	0.3739	0.4205
26	14.1527	0.0467	0.0933	0.1399	0.1865	0.2331	0.2797	0.3263	0.3729	0.4194
27	14.6187	0.0465	0.0931	0.1396	0.1861	0.2326	0.2791	0.3255	0.3720	0.4184
28	15.0836	0.0464	0.0928	0.1393	0.1857	0.2320	0.2784	0.3248	0.3711	0.4175
29	15.5474	0.0463	0.0926	0.1390	0.1853	0.2315	0.2778	0.3241	0.3704	0.4166
30	16.0103	0.0462	0.0925	0.1387	0.1849	0.2311	0.2773	0.3235	0.3696	0.4158
31	16.4722	0.0461	0.0923	0.1384	0.1845	0.2306	0.2768	0.3229	0.3689	0.4150
32	16.9333	0.0461	0.0921	0.1382	0.1842	0.2302	0.2763	0.3223	0.3683	0.4143
33	17.3936	0.0460	0.0920	0.1379	0.1839	0.2299	0.2758	0.3217	0.3677	0.4136
34	17.8532	0.0459	0.0918	0.1377	0.1836	0.2295	0.2754	0.3212	0.3671	0.4130
35	18.3120	0.0458	0.0917	0.1375	0.1833	0.2292	0.2750	0.3208	0.3666	0.4124
36	18.7701	0.0458	0.0916	0.1373	0.1831	0.2288	0.2746	0.3203	0.3661	0.4118
37	19.2276	0.0457	0.0914	0.1371	0.1828	0.2285	0.2742	0.3199	0.3656	0.4112
38	19.6845	0.0457	0.0913	0.1370	0.1826	0.2282	0.2739	0.3195	0.3651	0.4107
39	20.1408	0.0456	0.0912	0.1368	0.1824	0.2280	0.2735	0.3191	0.3647	0.4102
40	20.5966	0.0455	0.0911	0.1366	0.1822	0.2277	0.2732	0.3187	0.3642	0.4098
41	21.0519	0.0455	0.0910	0.1365	0.1820	0.2274	0.2729	0.3184	0.3638	0.4093
42	21.5066	0.0455	0.0909	0.1363	0.1818	0.2272	0.2726	0.3181	0.3635	0.4089
43	21.9609	0.0454	0.0908	0.1362	0.1816	0.2270	0.2724	0.3177	0.3631	0.4085
44	22.4148	0.0454	0.0907	0.1361	0.1814	0.2268	0.2721	0.3174	0.3628	0.4081
45	22.8682	0.0453	0.0906	0.1359	0.1812	0.2265	0.2718	0.3171	0.3624	0.4077
46	23.3212	0.0453	0.0906	0.1358	0.1811	0.2264	0.2716	0.3169	0.3621	0.4074
47	23.7738	0.0452	0.0905	0.1357	0.1809	0.2262	0.2714	0.3166	0.3618	0.4070
48	24.2260	0.0452	0.0904	0.1356	0.1808	0.2260	0.2712	0.3163	0.3616	0.4067
49	24.6779	0.0452	0.0903	0.1355	0.1806	0.2258	0.2709	0.3161	0.3612	0.4064
50	25.1294	0.0451	0.0903	0.1354	0.1805	0.2256	0.2707	0.3159	0.3610	0.4061

Example of use: 12      7.4327  
                          0.3    0.1504       $\log p(12.34) = -7.6031$   
                          0.04   0.0200       $p(12.34) = 2.494 \times 10^{-8}$   
                          7.6031